

TEKNILLINEN KORKEAKOULU
Elektroniikan, tietoliikenteen ja automaation tiedekunta

Sakari Sintonen

SUPERHILARAKENTEIDEN KARAKTERISOINTI RÖNTGENDIFF-
RAKTIO- JA RÖNTGENHEIJASTUSMENETELMILLÄ

Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin
tutkintoa varten Espoossa 9.4.2009

Työn valvoja:

Prof. Harri Lipsanen

Työn ohjaaja:

TkT Sami Suihkonen

Tekijä: Sakari Sintonen		
Työn nimi: Superhilarakenteiden karakterisointi röntgendiffraktio- ja röntgenheijastusmenetelmillä		
Päivämäärä: 9.4.2009	Kieli: Suomi	Sivumäärä: 8+62
Tiedekunta: Elektroniikan, tietoliikenteen ja automaation tiedekunta		
Professuuri: Nanotekniikka		Koodi: S-104
Valvoja: Prof. Harri Lipsanen		
Ohjaaja: TkT Sami Suihkonen		
<p>Tässä diplomityössä esiteltiin menetelmä superhilarakenteiden karakterisoimiseksi. Superhilarakenteiden karakterisointi kattaa sen eri osien hilavakioiden, paksuuksien ja moniyhdisteiden kompositioiden määrittämisen. Lisäksi on selvitetty rakenteen jännitystilat.</p> <p>Superhilojen karakterisointi suoritettiin röntgenheijastus- ja röntgendiffraktiomittausten avulla. Röntgenheijastusmittaukset mahdollistavat nanometrin luokkaa olevien paksuuksien mittaamisen. Tässä työssä esitellyssä menetelmässä superhilarakenteiden kerrosten paksuudet mitattiin röntgenheijastusmittausten avulla, jonka jälkeen loput tuntemattomista parametreista määritettiin röntgendiffraktiomittausten perusteella.</p> <p>Menetelmää sovellettiin näytteisiin joiden kompositiot ja paksuudet määritettiin myös röntgendiffraktiomittauksia simuloimalla. Menetelmän antamat tulokset vastasivat simuloituja tuloksia erittäin hyvin. Menetelmä soveltuu kaikkien superhilarakenteiden karakterisointiin, lukuun ottamatta rakenteita joiden pinnat ovat liian karheita ja/tai aaltoilevia sekä rakenteita joiden periodisuus on heikko.</p> <p>Superhila voidaan myös karakterisoida simuloimalla röntgendiffraktiota. Simuloinnista saatavien tuloksien ongelmana on, että ne eivät ole yksikäsitteisiä. Työssä esitellyn menetelmän etuna on, että tulokset ovat yksikäsitteisiä, jolloin simulointia voidaan hyödyntää pelkästään tulosten oikeellisuuden tarkistamiseen.</p>		
Avainsanat: röntgendiffraktio, röntgenheijastus, superhila		

Author: Sakari Sintonen		
Title: Characterization of Superlattice Structures by X-Ray Diffraction and X-Ray Reflectivity Measurements		
Date: 9.4.2009	Language: Finnish	Number of pages: 8+62
Faculty: Faculty of Electronics, Communications and Automation		
Professorship: Nanotechnology		Code: S-104
Supervisor: Prof. Harri Lipsanen		
Instructor: D.Sc.(Tech.) Sami Suihkonen		
<p>This thesis presents a method for characterization of superlattice structures. The characterization of superlattice structures involves determining the lattice constants, thicknesses and compositions of the individual layers of the superlattice, as well as measuring the state of strain present in the superlattice structure.</p> <p>The method presented in this work combines both X-ray reflectivity (XRR) and X-ray diffraction (XRD) measurements. XRR measurements enable the determination of small, nanometre-scale layers. The method is based on determining the individual thicknesses by XRR measurements, after which it is possible to determine the remaining unknown parameters by XRD measurements.</p> <p>To illustrate the use of the method, it was applied to samples whose thicknesses and compositions were also determined by simulating XRD measurements. The results of the method and the simulations were in excellent agreement with each other. The method is suitable for characterization of all superlattice structures excluding structures with weak periodicity and those with rough interfaces.</p> <p>Superlattices can be characterized solely by simulation of diffraction curves. Unfortunately, the results obtained by simulation are not unique. The benefit of the method presented in this thesis is that the results are unique. Therefore the usage of simulation may be restricted to verifying experimental results.</p>		
Keywords: X-ray diffraction, X-ray reflectivity, superlattice, XRR, XRD		

Esipuhe

Haluan kiittää Professori Harri Lipsasta mahdollisuudesta työskennellä ja kirjoittaa diplomityö Mikro- ja nanotekniikan laitoksella. Esitän myös kiitokset ohjaajaleni TkT Sami Suihkoselle erittäin hyvästä ohjauksesta, asiantuntevista neuvoista sekä kannustuksesta. Kiitän myös DI Aapo Lankista, DI Markus Bosundia, DI Olli Svenskiä ja DI Pekka Törmää avunannosta ja hyvistä neuvoista, sekä kaikkia osaston työntekijöitä leppoisasta työilmapiiristä.

Suurikiitokset myös perheelleni ja ystävilleni kaikesta saamastani tuesta opintojeni aikana.

Otaniemi, 9.4.2009

Sakari Sintonen

Sisältö

Tiivistelmä	ii
Tiivistelmä (englanniksi)	iii
Esipuhe	iv
Sisällysluettelo	v
Symbolit ja lyhenteet	vii
1 Johdanto	1
2 Teoreettinen tausta	3
2.1 Kiderakenne	3
2.2 Kvanttikaivo ja superhilarakenne	5
2.3 Epitaktisesti valmistetun kerroksen jännitys	6
2.3.1 Jännityksen laskenta	8
3 Röntgendiffraktio	9
3.1 Diffraktiotasot	10
3.2 Braggin laki	10
3.3 Käänteisavaruus	11
4 Röntgenheijastus	15
4.1 Röntgenheijastuksen laskenta	15
5 Mittauslaitteisto ja menetelmät	17
5.1 Röntgendiffraktometri	17
5.2 Röntgendiffraktiomittaukset	18
5.2.1 Yhden muuttujan mittaukset	20
5.2.2 Käänteisavaruusmittaukset	24
5.3 Röntgenheijastusmittaukset	25
5.4 Tulosten laskeminen	26
5.5 Tulosten simulointi	28
6 Tulokset	29

6.1	Näytteet ilman superhilarakennetta	29
6.2	Superhilaräytteet	34
7	Yhteenveto	45
	Viitteet	47
	Liite A	50
	Liite B	52
	Liite C	58

Symbolit ja lyhenteet

Symbolit

\mathbf{a}_i	alkeiskopin kantavektori suunnassa i
α_i	lineaarinen lämpölaajenemiskerroin suunnassa i
α	vektoreiden \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 välinen kulma
β	vektoreiden \mathbf{a}_1 ja \mathbf{a}_3 välinen kulma
γ	vektoreiden \mathbf{a}_1 ja \mathbf{a}_2 välinen kulma
(hkl)	Millerin indeksit
\mathbf{a}	wurziittihilan kantavektori \mathbf{a}_1 tai \mathbf{a}_2
\mathbf{a}	wurziittihilan kantavektori \mathbf{a}_3
a	wurziittihilan kantavektorin \mathbf{a}_1 tai \mathbf{a}_2 pituus
c	wurziittihilan kantavektorin \mathbf{a}_3 pituus
h_c	kriittinen paksuus
ε_{ij}	venymän komponentti suunnassa ij
σ_{ij}	puristuman komponentti suunnassa ij
c_{ij}	elastisuusvakio suunnassa ij
d	hilatasojen välimatka
λ	aallonpituus
ω	tulevan säteilyn ja näytteen pinnan välinen kulma
2θ	tulevan säteilyn sironneen säteilyn välinen kulma
Ω	sirontakulma
\mathbf{b}_i	käänteisavaruuden kantavektori suunnassa i
\mathbf{k}_0	tulevan säteilyn vektori
\mathbf{k}_0	sironneen säteilyn vektori
\mathbf{H}_{hkl}	käänteisavaruuden vektori suunnassa (hkl)
H_{\parallel}	käänteisavaruuden vektorin näytteen pinnan suuntainen komponentti
H_{\perp}	käänteisavaruuden vektorin näytteen pintaa kohtisuorassa oleva komponentti
r	amplitudin heijastuskerroin
F	Fresnelin tekijä
k	kompleksinen aaltovektori
δ	aaltovektorin reaalisosa
β	aaltovektorin imaginaariosa
σ	pinnan keskimääräinen karheus
Λ	superhilan periodi
$t_{valli,kaivo}$	superhilan vallin tai kaivon paksuus
\bar{c}	superhilan keskimääräinen hilavakio c
$x_{In,Al}$	indiumin tai alumiinin prosentuaalinen osuus moniyhdisteestä

Operaattorit

- pistetulo
- × ristitulo

Lyhenteet

GaN	galliumnitridi
InGaN	indiumgalliumnitridi
AlGaN	alumiinigalliumnitridi
Al ₂ O ₃	safiiri
SL	superhila tai satelliittihuippu (Superlattice)
MQW	monikvanttikaivo (Multiple Quantum Well)
LED	loistediodi (Light Emitting Diode)
LD	laserdiodi (Laser Diode)
XRD	röntgendiffraktio (X-Ray Diffraction)
RSM	käänteishilakartta (Reciprocal Space Map)
XRR	röntgenheijastus (X-Ray Reflectivity)
TEM	transmissioelektronimikroskopia (Transmission Electron Microscopy)
RBS	Rutherfordin takaisinsironta (Rutherford Back Scattering)
EDX	energiadispersiivinen röntgenmikroanalyysi (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)

1 Johdanto

Tämän diplomityön tarkoituksena on esitellä menetelmä superhilojen karakterisoinniseksi röntgensäteilyn avulla. Superhilat koostuvat periodisesti toistuvista kerroksista, joiden paksuudet ovat nanometriskaalassa. Superhiloja hyödyntäviä sovelluksia on paljon, joista yleisimpiin kuuluvat loistediodi (engl. light emitting diode, LED) ja laserdiodi (engl. laser diode, LD). Superhilan karakterisointi käsittää rakenteen eri osien hilavakioiden, paksuuksien ja moniyhdisteiden kompositioiden määrittämisen. Karakterisoinnin kannalta ongelmallista on, että superhilojen pienimmät osat ovat usein vain muutamia nanometrejä paksuja, joten niiden mittaaminen on hankalaa.

Superhilojen karakterisoinniseksi on olemassa useita menetelmiä. Useimmiten karakterisointi suoritetaan pelkän röntgendiffraktion (engl. X-ray diffraction, XRD) avulla, jolloin on turvauduttava laskennallisiin menetelmiin ja/tai mittaustulosten simulointiin [1, 2, 3]. Edellä mainitun menetelmän ongelmana on, että tulokset eivät ole yksikäsitteisiä. Tämä johtuu siitä, että useampi joukko simuloitavia parametreja saattaa tuottaa näennäisesti oikeat tulokset. Tässä työssä simulointia tullaan hyödyntämään tulosten tarkistamisessa. Toinen menetelmä yhdistää röntgendiffraktiomittaukset ja transmissioelektronimikroskopian (engl. transmission electron microscopy, TEM) [4, 5]. Pienten rakenteiden mitat voidaan määrittää TEM-mittausten avulla, jonka jälkeen muut parametrit ovat laskettavissa diffraktiomittauksista. TEM-mittausten haittapuolena on, että menetelmä on aikaa vievä ja saattaa vahingoittaa näytettä. Käänteisesti voidaan superhilan moniyhdisteiden kompositiot mitata Rutherfordin takaisinsironnan (engl. Rutherford back scattering, RBS) tai energiadispersiivisen röntgenmikroanalyysointin (engl. energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) avulla [4]. Kompositioiden ja röntgendiffraktiomittausten avulla on mahdollista määrittää loput tuntemattomista parametreista.

Edellä mainittujen menetelmien heikkoutena on, että mittaukset vaativat erilliset mittausrakenteet ja mittaukset ovat usein työläitä ja aikaa kuluttavia. Mittauslaitteet ovat erittäin kalliita ja harvinaisia, minkä johdosta niiden käyttö on rajoitettua. Tämän takia diplomityön pyrkimyksenä on karakterisoida superhilat ainoastaan röntgenmittausten avulla. Työssä hyödynnetään röntgenheijastus- (engl. X-ray reflectivity, XRR) sekä röntgendiffraktiomittauksia. Pienten rakenteiden mitat voidaan määrittää röntgenheijastusmittausten avulla erittäin tarkasti [6, 7, 8]. Superhila voidaan siten karakterisoida ainoastaan röntgenheijastus- ja röntgendiffraktiomittausten avulla. Röntgenmittausten etuna on myös, että säteet eivät vahingoita näytettä. Lisäksi joidenkin suureiden arvot saadaan määritettyä usean toisistaan riippumattoman mittauksen avulla. Tulosten luotettavuudesta voidaan näin ollen edellä mainittujen tulosten avulla tehdä suuntaa-antavia johtopäätöksiä. Röntgenmittausten antamien tulosten luotettavuuden edelleen arvioimiseksi tuloksia verrataan simuloituihin tuloksiin.

Röntgendiffraktio ja röntgenheijastus ovat ilmiöinä epäintuitiivisia, minkä takia työssä pyritään selittämään menetelmän pohjana olevaa teoriaa mahdollisimman selkeästi. Lisäksi pyritään kuvaamaan mittausmenetelmiä ja tulkita mittaustuloksia yleisellä tasolla. Yleisen tarkastelun ansiosta työn mittausmenetelmät ovat helpommin

ymmärrettävissä ja sovellettavissa muihin kuin työssä esiteltyihin rakenteisiin.

Tässä työssä esiteltäviä menetelmiä sovelletaan myös käytännössä muutamaa näytteeseen. Karakterisoitavat superhilarakenteet ovat kaikki galliumnitridi- (GaN) pohjaisia. Galliumnitridiyhdisteiden käyttö valonlähteenä on teknisten innovaatioiden myötä yleistynyt valtavasti. Materiaaliryhmää koskeva tutkimus on mahdollistanut sinistä valoa tuottavien loistodiodirakenteiden ja laserdiodirakenteiden valmistamisen vähäisin kustannuksin. Lisäksi GaN-komponenttien käyttökustannukset ovat suuren hyötysuhteen ja pitkän eliniän ansiosta hyvin pieniä. Edellä mainitut asiat ovat kasvattaneet GaN-komponenttien kysyntää sekä motivoineet lisätutkimuksia. Työssä esiteltävät menetelmät eivät kuitenkaan ole näihin materiaaleihin sidonnaisia, vaan menetelmät ovat sellaisinaan sovellettavissa kaikkiin kiteisiin aineisiin.

Työssä tarvittava teoreettinen taustatieto on esitetty kappaleessa kaksi, kolme ja neljä. Toisessa kappaleessa esitellään lyhyesti kiteisten aineiden teoria ja superhilarakenteet. Kolmas kappale käsittelee röntgendiffraktion teoriaa ja neljäs kappale röntgenheijastuksen teoriaa. Mittauslaitteisto ja mittausmenetelmät on esitetty kappaleessa viisi, jota seuraa tulosten esittely ja analyysi kappaleessa kuusi.

2 Teoreettinen tausta

Tässä osassa tehdään katsaus työssä tarvittavaan teoreettiseen materiaaliin. Röntgendiffraktiomittausten kannalta on olennaista tuntea tutkittavien materiaalien kiderakenteet. Työssä tutkittiin yksinomaan wurziittisesta galliumnitridistä (GaN), indiumgalliumnitridistä (InGaN) sekä alumiinigalliumnitridistä (AlGaN) valmistettuja superhilarakenteita. Seuraavissa alikappaleissa perehdytään wurziittiseen kiderakenteeseen ja lyhyesti superhilaran teoriaan. Superhilarakenteissa esiintyy myös jännitystä, johon tutustutaan viimeisessä alikappaleessa.

2.1 Kiderakenne

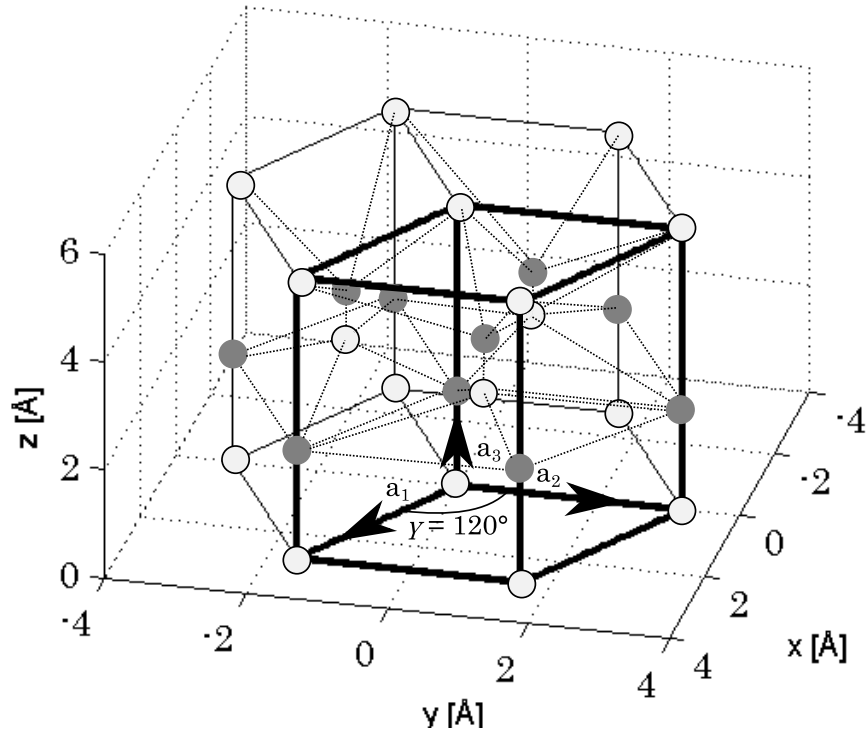
Kiderakenteella tarkoitetaan atomien säännöllistä järjestäytymistä avaruudessa. Kiteisten aineiden atomit järjestäytyvät hiloihin, eli periodisesti toistetuista pienemistä kokonaisuuksista muodostettuihin rakenteisiin. Kaikissa kiteisissä aineissa atomit järjestäytyvät alkeiskoppeihin, s.e. alkeiskoppi on pienin toistuva kokonaisuus kiteen hilassa. Alkeiskoppi on matemaattinen kuvaus atomien periodisesta ryhmitymisestä, ja sille on määritelty kantavektorit \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 sekä niiden väliset kulmat α, β ja γ . [9] Kantavektoreiden pituuksia kutsutaan hilavakioiksi. Kantavektoreihin \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 voidaan myös viitata kirjaimilla \mathbf{a} , \mathbf{b} ja \mathbf{c} .

Typen ja ryhmän III alkuaineiden yhdisteet (III-N) ovat lähes aina järjestäytyneet kuvan 1 mukaiseen heksagoniseen wurziittikidehilaan. Kuva 1 esittää galliumnitridin hilarakennetta, mutta hilarakenne on kantavektoreiden pituuksia lukuun ottamatta kaikille heksagonisille III-N yhdisteille sama. Kuvassa 1 on kolme alkeiskoppia, jotka yhdessä muodostavat heksagonisen rakenteen. Yksi alkeiskoppi on selvyiden vuoksi piirretty muita koppeja suuremmalla viivanleveydellä. Samaan alkeiskoppiin on myös merkitty edellä mainitut kantavektorit ja kulma γ .

Mainittakoon, että yhdisteiden on myös mahdollista järjestäytyä kuutiolliseen hilaan, mutta rakenne on heksagonista rakennetta termisesti epästabiilimpi [10]. Tässä työssä tarkastelemme yksinomaan heksagonisia III-N yhdisteitä. Heksagonisessa hilassa kantavektorit \mathbf{a}_1 ja \mathbf{a}_2 ovat kohtisuorassa kantavektoriin \mathbf{a}_3 nähden, jolloin $\alpha = \beta = 90^\circ$. Kantavektoreiden \mathbf{a}_1 ja \mathbf{a}_2 välinen kulma on heksagonisessa tapauksessa $\gamma = 120^\circ$. [11]

Edellinen III-N yhdisteiden kiderakenteiden tarkastelu koskee vain kahden alkuaineen yhdisteitä. Huomataan kuitenkin, että tarkastelu voidaan laajentaa käsittämään myös kolmi- ja neliyhdisteitä. Ryhmän V ainoa alkuaine on typpi, joten moniyhdisteet ovat kokoelma III-V yhdisteitä, vaihtuvalla ryhmän III alkuaineella. Tällöin myös moniyhdisteet ovat rakenteeltaan heksagonisia.

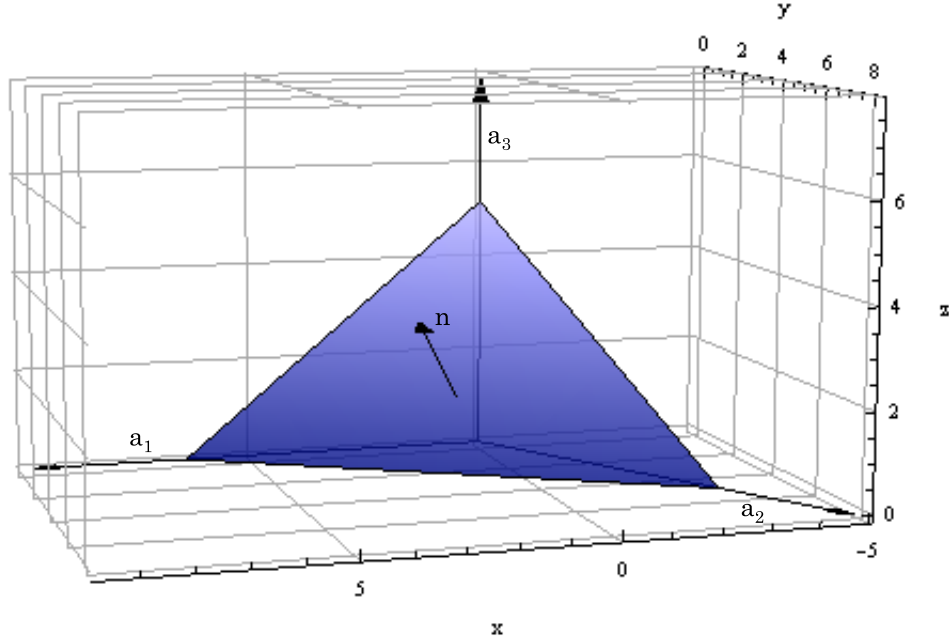
Kiteet ovat ominaisuuksiltaan anisotrooppisia, minkä johdosta käyttöön on otettu järjestelmä kidetasojen suunnan ilmaisemiseksi. Kidetasojen suunta ilmoitetaan yleensä Millerin indekseillä, eli kolmella kokonaisluvulla (hkl). Luvut saadaan kide-tason ja koordinaattiakselien leikkauspisteiden (x_0, y_0, z_0) avulla siten että luvuista (hkl) = $n \times (\frac{1}{x_0}, \frac{1}{y_0}, \frac{1}{z_0})$ valitaan pienimmät mahdolliset kokonaisluvut, s.e. $n \in \mathbb{Z}_+$.



Kuva 1: Heksagonisen galliumnitridin rakenne. Kuvassa näkyy kantavektorit \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 , vektoreiden \mathbf{a}_1 ja \mathbf{a}_2 välinen kulma γ sekä alkeiskopin mitat.

Tällöin esim. tässä työssä tarkastellun (112)-tason normaali on vektorin [112] suunnassa. On huomattava, että kideatasot ilmoitetaan kiteen kantavektoreiden avulla, jolloin tason suunta on kidejärjestelmästä sekä kantavektorien pituuksista riippuvainen. Tilannetta on havainnollistettu kuvassa 2, johon on piirretty heksagonisen galliumnitridin (112)-taso ja sen normaalivektori. Kuvan 2 taso leikkaa heksagonisen kidejärjestelmän kantavektorit $[\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3]$ karteesisen koordinaatiston pisteissä $(2a_1, 0, 0)$, $(0, 2a_2, 0)$, $(0, 0, a_3)$. Heksagonisen hilan tapauksessa on myös käytössä nelinumeroinen Millerin indeksi $(hkil)$, missä $i = -h - k$. Jatkossa tätä merkintätapaa ei kuitenkaan tulla käyttämään. Negatiivinen indeksi ilmoitetaan sijoittamalla luvun päälle viiva, esim. $(h\bar{k}l)$. [12]

Yleisesti viitataan heksagonisen hilan tapauksessa \mathbf{a} - ja \mathbf{c} -suuntaisiin vakioihin, kun tarkoitetaan joko \mathbf{a}_1 tai \mathbf{a}_2 ja \mathbf{a}_3 vektorien pituuksia. Heksagonisen hilan karakterisoinniseksi riittää siis kaksi hilavakiota, sillä \mathbf{a}_1 - ja \mathbf{a}_2 -suunnat ovat ekvivalentteja suuntia. Työssä tutkittavien näytteiden kiderakenteet ovat heksagonisia, joten jatkossa tullaan käyttämään vain nimityksiä a ja c .



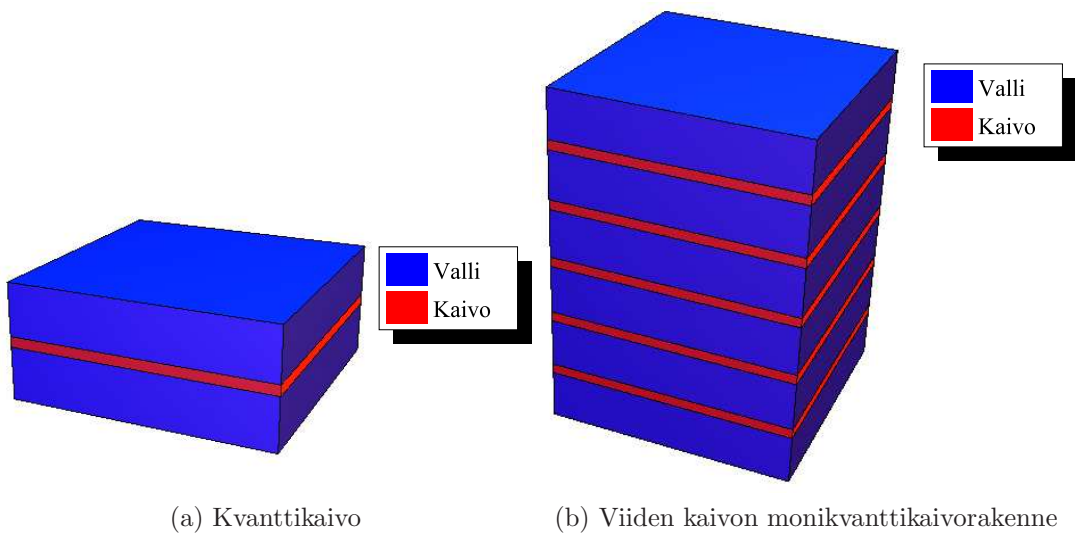
Kuva 2: Heksagonisen galliumnitridin (112)-taso, ja sen normaalivektori. Kuvan karteesiseen koordinaatistoon on piirretty heksagonisen kidejärjestelmän kantavektorit a_1 , a_2 ja a_3 .

2.2 Kvanttikaivo ja superhilarakenne

Kvanttikaivo on rakenne joka rajoittaa varauksenkuljettajan liikkumista yhdessä tai useammassa dimensiossa. Vaikka yleinen tapaus ei määritä dimensioiden määrää, on vakiintunut käytäntö nimittää yhden dimension tapausta kvanttikaivoksi, ja kahden sekä kolmen dimension kvanttikaivoja kvanttilangaksi ja kvanttipisteeksi. Puolijohteissa kvanttikaivo on rakenne jossa kahden kalvon välissä on ohut kalvo materiaalia, jonka energiaväli on ympäröivän materiaalin energiaväliä pienempi [13]. Kuvassa 3a on kaavioesitys kvanttikaivon rakenteesta. Kuvassa näkyviä paksumpia kerroksia kutsutaan valleiksi ja ohutta kalvoa kaivoksi. Ohuella kalvolla tarkoitetaan kvanttimekaanisesti ohutta kalvoa, eli kalvoa jonka dimensio on elektronin de Broglie-aallonpituuden luokkaa [14]. Käytännössä GaN-yhdisteiden tapauksessa kaivon paksuus on muutaman ja vallin paksuus usean kymmenen nanometrin luokkaa. Kvanttikaivon etuna muihin rakenteisiin verrattuna on, että sallitut energiatilat ovat kvanttittuneet. Energiatilojen määrä on tällöin rajoittunut, jolloin elektronien ja aukkojen mahdolliset rekombinaatiotavat ovat rajalliset. Valon tuotto saavutetaan tällöin pienemmällä virrantiheydellä, ja rakenteen hyötysuhde on korkeampi. [15] Kvanttikaivossa olevat elektronit ja aukot rekombinoituvat, jolloin rakenne säteilee valoa. Valon aallonpituus määräytyy energiavälin suuruudesta ja kvanttikai-

von ominaisuuksista [14]. Valon spektrin leveys on luonnollisesti sitä kapeampi, mitä vähemmän kaivossa on sallittuja energiatiloja.

Toistamalla kuvan 3a rakennetta saadaan eri materiaaleista koostuva periodinen hila, kuva 3b. Hilaa kutsutaan superhilaksi (engl. superlattice, SL) tai monikvanttikaivorakenteeksi (engl. multiple quantum well, MQW), vallien paksuudesta riippuen. Mikäli vallin paksuus on pieni, on varauksenkuljettajien mahdollista tunneloitua vallin läpi, jolloin kyseessä on superhila [13, 16, 15, 17]. Muussa tapauksessa kyseessä on monikvanttikaivorakenne. Edellisestä huolimatta, on kuitenkin usein tapana käyttää monikvanttikaivorakennetta synonyyminä superhilalle.



Kuva 3: Kvanttikaivon ja monikvanttikaivon skemaattinen esitys.

2.3 Epitaktisesti valmistetun kerroksen jännitys

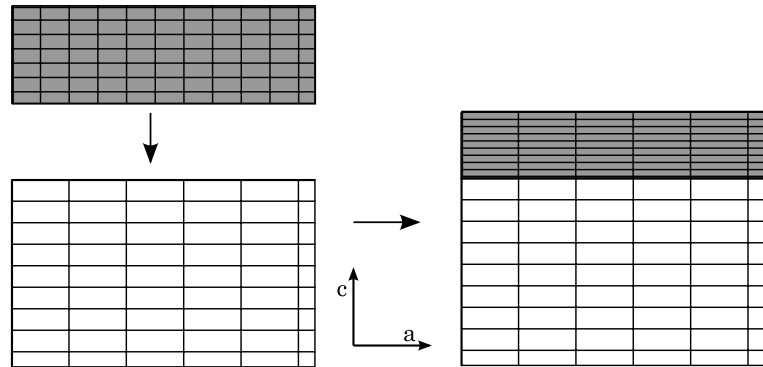
Paksun galliumnitridikiteen valmistaminen on kallista ja monimutkaista, minkä takia epitaktinen kerros valmistetaan substraatin päälle. Epitaktinen kerros on alustamateriaalin kiderakennetta kopioiva kerros. Substraattina käytetään useimmissa tapauksissa safiria ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), jolla on rombohedraalinen rakenne. Safiria suositaan sen alhaisen hinnan, saatavuuden, helpon valmistuksen ja käsittelyn, sekä korkeiden lämpötilojen kestävyys takia [10]. Muitakin substraatteja voidaan käyttää, mutta tässä työssä tarkastellaan vain safirin päälle valmistettuja GaN-pohjaisia rakenteita. On mahdollista valmistaa eri suuntiin orientoitunutta safiria, mutta tässä työssä tutkitaan vain **c**-suuntaista safiria, eli safiria jonka pinnan normaali on yhdensuuntainen kantavektorin **c** kanssa.

Taulukossa 1 on esitetty galliumnitridin, indiumnitridin, alumiininitridin ja safirin, hilavakiot *a*- ja *c* sekä lämpölaajenemiskertoimet. Taulukosta 1 nähdään että safirin hilavakio poikkeaa galliumnitridin hilavakiosta merkittävästi. Kuvassa 4 on havainnollistettu tilannetta jossa pienemmän **a**-suuntaisen hilavakion omaava materiaali

valmistetaan epitaktisesti suuremman hilavakion omaavan materiaalin päälle. Epitaktinen valmistus kopioi alustamateriaalin kiderakenteen epikerrokseen, jolloin tuloksena on venymä päällimmäisen kerroksen **a**-suunnassa ja puristuma **c**-suunnassa. Venymä aiheuttaa jännityksen epikerrokseen. Myös eriävät lämpölaajenemiskertoimet lisäävät jännityksen määrää. GaN-kerroksen valmistuslämpötila on huoneenlämpötilaan verrattuna hyvin korkea, joten jäähtymisen aikana rakenne jännittyy entisestään [10].

Taulukko 1: Galliumnitridin, indiumnitridin, alumiininitridin ja safirin hilavakiot sekä lämpölaajenemiskertoimet **a**- ja **c**-suunnissa.

Materiaali	Hilavakio [\AA]	Lämpölaajenemiskerroin [$\frac{10^{-6}}{K}$]
GaN	$a = 3.190$ [18]	$\alpha_a = 5.6$ [10]
	$c = 5.189$ [18]	$\alpha_c = 3.2$ [10]
InN	$a = 3.544$ [18]	$\alpha_a = 3.8$ [19]
	$c = 5.718$ [18]	$\alpha_c = 2.8$ [19]
AlN	$a = 3.110$ [18]	$\alpha_a = 4.2$ [10]
	$c = 4.980$ [18]	$\alpha_c = 5.3$ [10]
Al ₂ O ₃	$a = 4.758$ [10]	$\alpha_a = 7.5$ [10]
	$c = 12.991$ [10]	$\alpha_c = 8.5$ [10]



Kuva 4: Eriävien hilavakioiden aiheuttama venymä epikerroksessa.

Ns. kriittisen paksuuden ylittävän kerroksen jännitys on niin korkea, että atomien on energeettisesti edullisempaa järjestäytyä kerrosmateriaalin luonnonmukaiseen hilaan, alustamateriaalin hilan sijaan. Tällöin kerros on relaksoitunut. Relaksoituneessa kerroksessa atomit ovat alueittain materiaalin luonnonmukaisessa hilassa, mutta alueiden rajapinnoilla esiintyy kidevirheitä. GaN-kerroksen kriittinen paksuus, eli teoreettinen paksuin ehjä kerros, voidaan likimain laskea kaavalla (1)

$$h_c = \frac{a^2}{2(a_0 - a)}, \quad (1)$$

missä a on kerroksen, ja a_0 on substraatin hilavakio [20].

Taulukon 1 arvoja käyttämällä saadaan GaN-kerroksen kriittiseksi paksuudeksi vain $h_c = 3.24 \text{ \AA}$. Todellisuudessa GaN-kerros kasvaa safirin päälle kiertyneenä noin 30° **c**-suunnan ympäri, jolloin **a**-suunnan hilavakioiden erotus pienenee suunnilleen 16 prosenttiin [21]. Kriittinen paksuus on tällöin noin $h_c = 9.96 \text{ \AA}$.

Työssä tutkittavien rakenteiden GaN-kerrokset ovat kaikki paksuja, ja sitä myöten ainakin osittain relaksoituneita, jolloin hilavakioiden arvojen voidaan odottaa olevan lähellä taulukoituja arvoja. Osittain tai täysin relaksoituneissa kerroksissa on runsaasti kidevirheitä, jotka heikentävät myös päälle lisättävien kerrosten kidelaa-tua. Kvanttikaivorakenteisiin perustuvat LED-komponentit valmistetaan edellä mainitun paksun GaN-kerroksen päälle, jolloin on tärkeää että se ei ole liiaksi jännittynyt. Pieni jännitys on komponentin optisten ja sähköisten ominaisuuksien kannalta usein hyväksi, mutta liian suuri jännitys heikentää kyseisiä ominaisuuksia [22]. Paksun GaN-kerroksen päälle valmistettavien rakenteiden hilavakioiden voidaan useimmissa tapauksissa olettaa olevan samat kuin GaN-kerroksen, jolloin GaN-kerroksen hilavakioiden tulee olla LED-rakenteelle sopivia.

2.3.1 Jännityksen laskenta

Yleisessä tapauksessa puristuman ja venymän suhdetta eri suunnissa voidaan kuvata matriisimuodossa kaavan (2) mukaisesti [23]

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{xz} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} \\ \varepsilon_{yy} \\ \varepsilon_{zz} \\ \varepsilon_{yz} \\ \varepsilon_{xz} \\ \varepsilon_{xy} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

missä σ_{ij} ilmaisee puristuman ja ε_{ij} venymän suunnassa ij . Muunnosmatriisin alkiot, elastisuusvakiot c_{ij} , ovat taulukoituja, materiaaliikohtaisia arvoja. Kaavassa (2) esiintyvät venymäkomponentit määritellään suhteellisenä venymänä, eli kaavan (3) mukaisesti

$$\varepsilon_{ii} = \frac{a_{li} - a_{si}}{a_{si}}, \quad (3)$$

missä a_{si} on substraatin (relaksoitunut) ja a_{li} on kerroksen (jännittynyt) hilavakio suunnassa i . Huomataan vielä, että heksagoninen rakenne ei ole täysin asymmetrinen, joten kaavan (2) matriisi yksinkertaistuu huomattavasti. Yksinkertaistamisen jälkeen saadaan relaatio **a**- ja **c**-suuntaisten venymien välille [22]:

$$\varepsilon_{zz} = -2 \frac{c_{13}}{c_{33}} \varepsilon_{xx}, \quad \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy}. \quad (4)$$

Kaavoja (3) ja (4) voidaan hyödyntää jännittyneiden hilavakioiden laskemisessa. Tällöin on elastisuusvakioiden arvojen oltava tunnetut.

3 Röntgendiffraktio

Röntgendiffraktiossa (engl. X-ray diffraction, XRD) mitattava näyte altistetaan röntgensäteille. Röntgendiffraktio on suosittu puolijohteiden tutkimusmenetelmä, sillä se ei vahingoita näytettä. Röntgensäteet ovat koherenttia elektromagneettista säteilyä, eli teoriassa säteet ovat samassa vaiheessa ja niillä on sama aallonpituus [23]. Röntgensäteiden aallonpituus on luokkaa 1 Å.

Röntgensäteet vuorovaikuttavat kiinteän aineen kanssa monella eri tavalla, riippuen säteiden energiasta ja aineen ominaisuuksista. Säteet voivat absorboitua aineeseen, läpäistä aineen, tai sirota aineesta [23]. Röntgendiffraktiossa ollaan kiinnostuneita vain näytteestä siroavasta säteilystä, joten seuraavassa tyydytään tarkastelemaan ainoastaan röntgensäteiden siroamista.

Siroamista tapahtuu kun röntgensäteet osuvat atomeihin, täsmällisemmin ilmaistuna atomien elektroneihin. Fotoni asettaa elektronin oskillaatoriseen liikkeeseen, jolloin elektroni vuoronperään kiihtyy ja hidastuu. Kiihtymisen ja hidastumisen seurauksena elektroni emittoi fotonin. Siroamista on kahdenlaista; koherenttia ja epäkoherenttia. Koherentin sironnan tapauksessa elektroni on ns. tiukasti sidottu, jolloin liike koostuu pelkästä oskilloinnista lepopisteen ympärillä. Koherentissa siroonnassa elektronin emittoima fotoni on samassa vaiheessa ja fotonilla on sama aallonpituus kuin elektronin stimuloineella fotonilla. Epäkoherentissa siroonnassa elektroni ei ole tiukasti sidottu, jolloin osa fotonin energiasta kuluu elektronin liike-energiaksi. Jäljelle jäävä osa energiasta asettaa elektronin oskilloimaan, jonka seurauksena elektroni emittoi fotonin. Epäkoherentissa siroonnassa vaihe ja aallonpituus eivät pysy vakioina. Epäkoherenttia sirontaa kutsutaan Comptonin siroonaksi. [24]

Röntgendiffraktiossa röntgensäteet siroavat koherentisti atomien muodostamista diffraktiotasoista (kts. osa 3.1), siten että eri reittejä kulkeneiden säteiden interferenssi on konstruktiiivista. Konstruktiiivista, eli vahvistavaa interferenssiä esiintyy säteiden matkaerojen ollessa aallonpituuden monikerta, jolloin säteet ovat samassa vaiheessa. Koherentti sironta on muita sirontatapoja (esim. Comptonin sironta) huomattavasti voimakkaampaa, sillä koherentin säteilyn intensiteetti on verrannollinen amplitudien summan neliöön, kun epäkoherentin säteilyn intensiteetti on verrannollinen amplitudien neliöiden summaan. Mainittakoon vielä, että elektronit sirottavat säteilyä kaikkiin suuntiin, mutta korkean intensiteetin ansiosta diffraktoitunut säteily on helppo erottaa epäkoherentista siroonnasta. [24]

Diffraktio on periaatteessa verrattavissa heijastukseen jossa tuleva valo heijastuu jostakin pinnasta. Toisin kuin heijastuksessa, diffraktiota ei kuitenkaan esiinny kaikilla säteen tulokulmilla, ja muitakin eroavaisuuksia on olemassa [24]. Atomien, eli samalla myös diffraktiotasojen etäisyydet määräävät yhdessä säteilyn aallonpituuden kanssa sirontakulman jossa diffraktio on mahdollista (kts. osa 3.2). Täten tunteamalla sirontakulma sekä säteilyn aallonpituus on mahdollista laskea atomien väliset etäisyydet. Riittävän tarkkuuden ja tulosten luotettavuuden saavuttamiseksi on tärkeää, että säteilyn spektri on mahdollisimman kapea ja sirontakulman mittaamisessa käytettävä mittauslaitteisto mahdollisimman tarkka.

Liiallisen absorption välttämiseksi tulee säteilyn energian olla pienempi kuin elektronien virittämiseen tarvittava energia. Absorption seurauksena sironneen säteilyn intensiteetti pienenee, mikä voi vaikeuttaa signaalin tunnistamista taustakohinasta. Lisäksi virittyneet elektronit saattavat palatessaan alemmille energiatiloille emittoida säteilyä, mukaan lukien röntgensäteilyä, jolloin sironneen säteilyn spektri levenee. [23]. Jotta diffraktio olisi ylipäättään mahdollista, tulee aallonpituuden olla samaa suuruusluokkaa kuin atomitasojen väliset etäisyydet (kts. osa 3.2). Suuremmilla aallonpituuksilla absorptio kasvaa voimakkaasti [24]. Edellinen ehto asettaa rajoituksen myös säteilyn minimienergialle.

Diffraktoituneen säteilyn intensiteetti on myös riippuvainen materiaalin dimensioista. Selkeän diffraktiomaksimin havaitsemiseksi tulee materiaalia olla noin 100 nm. Superhilarakenteiden analyysissä on siis ongelmana, että kaivojen yhteenlaskettu paksuus on vain kymmenien nanometrien luokkaa. Ongelma voitaisiin ratkaista geometrisesti, mittamaalla diffraktiota epäsymmetrisestä tasosta, eli tasoista joille $h \vee k \neq 0$, jolloin säteen kulkema matka on pidempi.

3.1 Diffraktiotasot

Diffraktiotasolla tarkoitetaan hilatasoa josta tuleva säteily siroaa. Diffraktiotasot ovat muuten ekvivalentteja hilatasojen kanssa, eli myös diffraktiotasot määritellään Millerin indekseillä, paitsi että diffraktiotasojen joukko ei sisällä kaikkia mahdollisia hilatasoja. Tämä johtuu siitä, että tietyt hilakohtaiset suunnat ovat ns. kiellettyjä suuntia, jolloin diffraktio kohdistuu näytteen sisälle ja näytteestä ei siroa mitattavaa säteilyä [24].

Heksagonisen hilan tapauksessa kahden diffraktiotason etäisyys d_{hkl} toisistaan suunnassa (hkl) saadaan kaavalla (5)

$$d_{hkl} = \sqrt{\frac{3}{4 \left\{ \frac{h^2+k^2+hk}{a^2} + \frac{3l^2}{4c^2} \right\}}} , \quad (5)$$

missä kokonaisluvut (hkl) ovat tason Millerin indeksit ja a sekä c materiaalin hila-
vakiot [23].

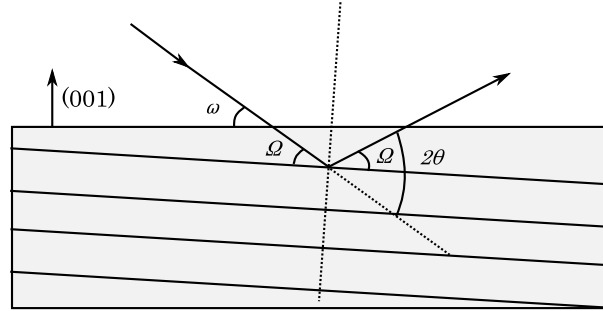
3.2 Braggin laki

Braggin lain mukaan elektromagneettinen säteily diffraktoituu kiteisestä aineesta kaavan (6) mukaisesti

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}), \quad (6)$$

missä λ on aallonpituus, d_{hkl} sirontatasojen (hkl) välinen etäisyys ja θ_{hkl} tulevan ja siroavan aallon välisen kulman puolikas. Kokonaisluku n ilmaisee sironnan kertaluokan. Diffraktoitunut säteily muodostuu yhdensuuntaisten tasojen sirottaman säteilyn superpositiosta. Ideaalisessa epitaktisesti valmistetussa kiteessä kidetasot ovat yhdensuuntaisia näytteen pinnan kanssa, jolloin tulevien ja siroavien säteiden

muodostamat kulmat näytteen pinnan kanssa ovat yhtä suuret. Käytännössä näin ei kuitenkaan ole, joten θ joudutaan määrittelemään edellä mainitulla tavalla. Tilannetta on havainnollistettu kuvassa 5, johon on piirretty diffraktio näytteen pinnan suhteen kallistuneesta (001) tasosta. Kuvassa 5 ω on tulevan säteen ja näytteen pinnan välinen kulma. Kuvan geometrian perusteella voidaan todeta että θ on aina yhtä kuin todellinen sirontakulma Ω .



Kuva 5: Diffraktio näytteen pinnan suhteen kallistuneesta (001) tasosta. Kuvasta nähdään että $\Omega = \theta$ kaikille tulokulmille ω .

Sironnan voidaan ajatella olevan aina ensimmäisen kertaluokan sironta, jolloin kaavassa (6) olevalle kokonaisluvulle n voidaan asettaa arvo $n = 1$. Braggin laista seuraa suoraan relaatio $n\lambda \leq 2d_{hkl}$, sillä $\sin(\theta_{hkl}) \leq 1, \forall \theta_{hkl}$. Relaatio asettaa myös oikean rajoituksen n :n arvolle, kun aallonpituus on vakio. [24]. Kääntäen, aallonpituuden on noudatettava epäyhtälöä $\lambda \leq 2d_{hkl}$, eli aallonpituuden tulee olla tasojen etäisyyksien luokkaa, kuten jo aiemmin todettiin.

Teoriassa Braggin laki vaatii tulo- ja heijastuskulmien mittaamista heijastavan materiaalin sisällä. Tämä johtuu siitä, että ympäröivän median ja näytteen eriävät taitekertoimet aiheuttavat säteen taittumista rajapinnassa. Virhe on kuitenkin häviävän pieni, noin 0.2 % 3° tulokulmalle, eikä virhettä sen vuoksi tulla jatkossa käsittelemään. [23]

Täydelliselle paksulle kiteelle tulisi diffraktiota esiintyä vain sallituilla diskreeteillä θ :n arvoilla. Tällöin Braggin laki toimisi δ -funktion tavoin, eli sironneen säteilyn intensiteetin jakauman leveys, funktiona kulmasta θ , olisi äärettömän pieni jollekin vahvistavalle θ :lle. Käytännössä kiteet ovat kuitenkin kaukana täydellisistä, eli huipun leveys on äärellinen, ja kasvaa kiteen laadun laskiessa ja äärellisen paksuuden myötä. Huipun maksimi on kuitenkin tulos koherentista säteilystä, ja voidaan helposti määritellä mitatusta datasta joko suoraan, tai sovittamalla dataan käyrä.

3.3 Käänteisavaruus

Käänteisavaruus on matemaattinen kuvaus röntgendiffraktiosta. Käänteisavaruuden ja reaaliavaruuden suhde on analoginen periodisen signaalin ajan ja taajuuden kanssa, eli olennaisesti kyse on Fourier-muunnoksesta. Yksi käänteisavaruuden piste kuvaa yhtä diffraktiotasojen joukkoa, joten diffraktiosta saatava informaatio on luetta-

vissa yhdestä käänteisavaruuden pisteestä. Lisäksi käänteisavaruuden avulla voidaan selvittää mistä kidetasoista diffraktiota on mahdollista havaita.

Käänteisavaruus määritellään kolmen kantavektorin avulla. Kantavektorit saadaan reaaliavaruuden kantavektoreiden avulla kaavan (7) mukaisesti [17]

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{(\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k)}{(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2) \cdot \mathbf{a}_3} = \frac{2\pi}{V} (\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k), \quad i, j, k \in \{1, 2, 3\}, \quad (7)$$

missä \mathbf{b}_i on käänteisavaruuden kantavektori ja \mathbf{a}_i reaaliavaruuden kantavektori, suunnassa i . Kaavan (7) nimittäjä on kahden reaaliavaruuden kantavektorin ristitulon pistetulo kolmannen kantavektorin kanssa, mikä matemaattisesti on yhtä kuin kantavektoreiden virittämän kappaleen, eli alkeiskopin tilavuus V . Käänteisavaruuden kantavektoreiden määritelmästä seuraa, että käänteisavaruuden kantavektori \mathbf{b}_i on aina kohtisuorassa reaaliavaruuden vektoreita \mathbf{a}_j ja \mathbf{a}_k vastaan. Kaavasta (7) seuraa myös, että käänteisavaruuden kantavektorin pituus on sitä vastaavan reaaliavaruuden kantavektorin pituuden käänteisluku. Edellä mainitut ominaisuudet voidaan ilmaista yksinkertaisesti kaavan (8) avulla

$$\mathbf{a}_m \cdot \mathbf{b}_n = \delta_{mn}, \quad (8)$$

missä \mathbf{a}_m on joku reaaliavaruuden, \mathbf{b}_n joku käänteisavaruuden kantavektori ja δ_{mn} Kroneckerin delta.

Käänteishila on diskreetti esitys käänteisavaruudesta. Toisin sanoen, käänteishila muodostuu niistä käänteisavaruuden pisteistä, jotka muodostetaan käänteisavaruuden kantavektoreiden lineaarikombinaationa, siten että lineaarikombinaation kertoimet ovat kokonaislukuja. Jokainen käänteishilan piste vastaa täten käänteisavaruuden vektoria

$$\mathbf{H}'_{h'k'l'} = h'\mathbf{b}_1 + k'\mathbf{b}_2 + l'\mathbf{b}_3, \quad h', k', l' \in \mathbb{Z}_+. \quad (9)$$

Kaavassa (9) $\mathbf{H}'_{h'k'l'}$ on käänteishilan vektori, \mathbf{b}_i käänteisavaruuden kantavektori ja luvut h', k', l' kokonaislukuja.

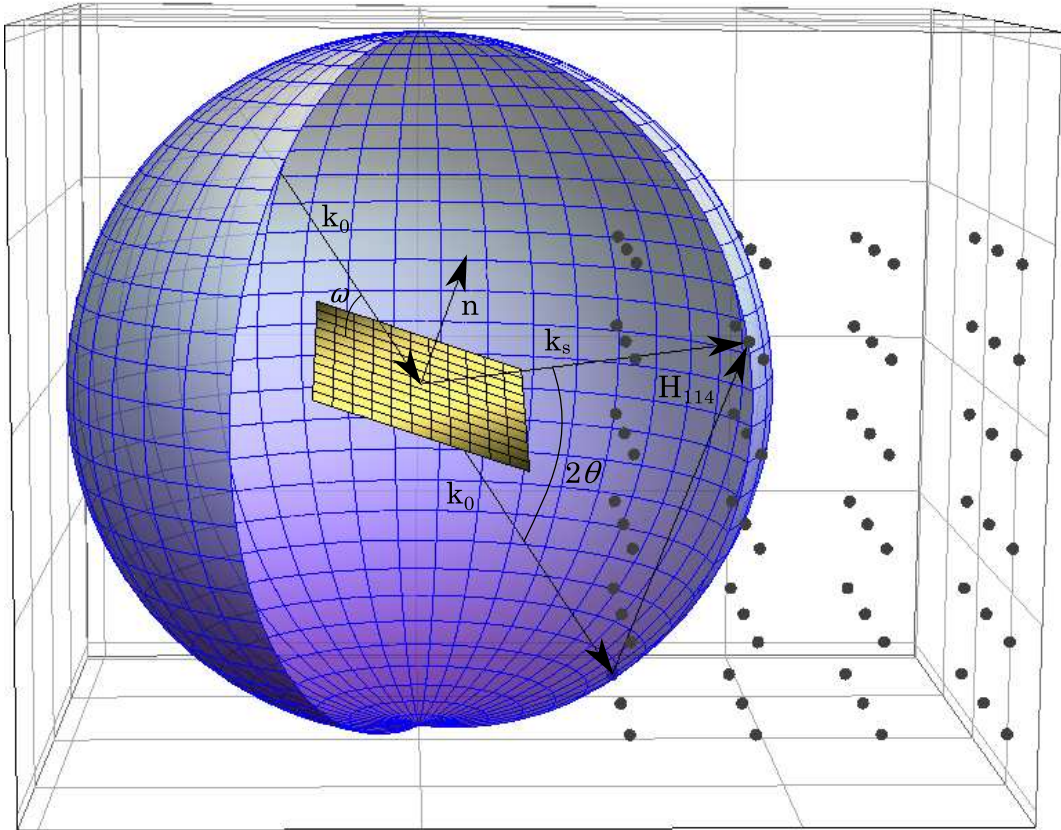
Käänteishila liitetään reaaliavaruuden diffraktioon sirontavektorin avulla. Olkoon tulevan säteilyn reaaliavaruuden vektori \mathbf{k}_0 ja sironneen säteilyn reaaliavaruuden vektori \mathbf{k}_s . Vektoreiden erotus on sirontavektori $\mathbf{H} = \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_0$, joka on aina kohtisuorassa diffraktiotasoa vasten. Diffraktiossa (hkl) -tasosta sirontavektori \mathbf{H}_{hkl} voidaan esittää käänteisavaruudessa kantavektoreiden lineaarikombinaationa, kaavan (9) mukaisesti. Osoittautuu, että sirontavektorin \mathbf{H}_{hkl} esitys käänteishilassa on mahdollista vain jos kaavassa (9) $h' = h$, $k' = k$ ja $l' = l$ [24]. Edellisestä tuloksesta seuraa, että yksi piste \mathbf{H}_{hkl} käänteishilassa vastaa kaikkia reaaliavaruuden tasoja (hkl) .

Jotta diffraktio olisi mahdollista, tulee vektoreiden \mathbf{k}_0 ja \mathbf{k}_s täyttää konstruktiivisen sironnan ehdot. Vektoreiden pituudet ovat yhtä kuin aallonpituuksien käänteisluvut, jotka ovat koherentille sironnalle samat. Diffraktio on mahdollista vain kun sirontavektori täyttää ehdon [23]

$$|\mathbf{H}_{hkl}| = \frac{2 \sin(\theta_{hkl})}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}, \quad (10)$$

missä \mathbf{H}_{hkl} on sirontavektori, θ_{hkl} vektoreiden \mathbf{k}_0 ja \mathbf{k}_s välisen kulman puolikas, d_{hkl} hilatasojen välimatka ja λ aallonpituus. Kaavan (10) oikealla puolella on huomioitu Braggin laki. Kaavasta (10) nähdään, että sirontavektorin pituus on yhtä kuin hilatasojen välimatkan käänteisluku.

Kuvassa 6 on esitys reaaliavaruuden diffraktion kytkeytymistä käänteisavaruuteen. Kuvassa nähdään diffraktio (114)-tasosta, sekä vektorit \mathbf{k}_0 , \mathbf{k}_s , \mathbf{H}_{114} ja diffraktiotason normaalivektori \mathbf{n} . Käänteishilan origo sijaitsee sirontavektorin \mathbf{H}_{114} alkupäässä. Kuvassa 6 on näytetty vain käänteishilan positiiviset hilapisteet. Sirontavektorin päätepiste sijaitsee käänteishilan pisteessä (1, 1, 4) ja se on yhdensuuntainen sen kuvaamien diffraktiotasojen normaalin kanssa.



Kuva 6: Diffraktio (114)-tasosta, Ewaldin pallo ja käänteisavaruus. Kuvan diffraktiossa säteet osuvat diffraktiotason pintaan, muodostaen kulman ω pinnan kanssa. Tulevaa ja diffraktoitunutta säteilyä edustavien vektoreiden \mathbf{k}_0 ja \mathbf{k}_s välinen kulma on 2θ ja niiden erotus sirontavektori \mathbf{H}_{114} .

Huomataan, että poikkeuttamalla tulokulmaa ω ja diffraktiotasoa, tulevaa ja siron-

nutta säteilyä edustavat vektorit \mathbf{k}_0 ja \mathbf{k}_s piirtävät $\frac{1}{\lambda}$ -säteisen pallon, eli Ewaldin pallon. Sirontavektorin määritelmän mukaan kaikki vektorin päätepisteet sijaitsevat käänteishilan pisteissä. Kuvasta 6 nähdään, että kaikki sirontavektorin päätepisteet sijaitsevat myös Ewaldin pallon pinnalla. Edellisestä seuraa, että Ewaldin pallon pinnan leikkaavia käänteishilan pisteitä vastaavat reaaliavaruuden hilatasot muodostavat diffraktiotasojen joukon [23]. Toisin sanoen, Ewaldin pallon ja käänteishilan avulla nähdään mitkä hilatasot ovat diffraktion kannalta mahdollisia.

Käänteisavaruuden etuna on, että yksi piste kuvaa yhden hilatasojoukon täydellisesti. Yleisesti ottaen, käänteishila kuvaa kiteen täysin ja käänteishilavektorin pituuden käänteisluku on yhtä kuin sitä vastaavien hilatasojen välimatka. Käänteisavaruuden ja käänteishilan merkittävä käytännön sovellus on käänteishilakartta (engl. reciprocal space map, RSM). Käänteishilakartta on röntgendiffraktiomittauksen avulla saatu kaksiulotteinen viipale diffraktiosta kolmiulotteisessa käänteishilassa. Käänteishilakarttoja suositaan niiden monipuolisuuden takia, sillä teoriassa käänteishilakartta kuvaa mitattavan materiaalin täysin. Käänteishilakarttoihin tullaan tutustumaan seuraavissa kappaleissa tarkemmin.

4 Röntgenheijastus

Röntgenheijastus (engl. X-ray reflectivity, XRR) on suosittu menetelmä ohuiden kalvojen ominaisuuksien tutkimiseksi. Kuten röntgendiffraktio, ei röntgenheijastus myöskään vahingoita näytettä. Röntgenheijastus antaa informaatiota kalvon paksuudesta, karheudesta ja elektronitiheydestä [25]. Elektronitiheys on suoraan yhteydessä massatiheyteen joka puolestaan on suoraan yhteydessä moniyhdisteen kompositioon. Toisin sanoen, moniyhdisteen kompositiota voidaan mitata elektronitiheyden avulla.

Röntgenheijastus perustuu röntgensäteiden spekulaiseen sirontaan, eli peilin kaltaisen pinnan aiheuttamaan heijastukseen. Toisin sanoen, röntgensäteet eivät siroa diffraktiotasoista, kuten diffraktiossa, vaan heijastuvat rajapinnoista, siten että tulo- ja lähtökulmat ovat samat.

Yhden rajapinnan heijastama intensiteetti riippuu sitä ympäröivien kalvojen ominaisuuksista. Heijastunut intensiteetti on analyttisesti johdettu sähkökentän vektoreiden avulla jo aiemmin [26]. Tässä työssä ei johtoa tulla esittämään, vaan tyydytään toteamaan, että intensiteetti on täydelliselle rajapinnalle riippuvainen ympäröivien kalvojen paksuuksista ja elektronitiheyksistä. Edellinen tarkoittaa sitä, että intensiteetti ei riipu atomien järjestäytymisestä hilaan, kuten on tilanne röntgendiffraktiossa. Rajapinnat eivät kuitenkaan ole käytännössä täydellisiä, joten intensiteetti on myös riippuvainen pinnan karheudesta [27].

4.1 Röntgenheijastuksen laskenta

Kun kerroksia on useampia, tulee jokaisen rajapinnan vaikutus heijastuneen säteilyn intensiteettiin huomioida erikseen. Koska jokaisen alemman rajapinnan heijastama intensiteetti vaikuttaa jokaiseen yläpuolella olevan rajapinnan heijastuksen intensiteettiin, tulee heijastuneen intensiteetin laskukaavasta rekursiivinen. Heijastunut säteily ilmoitetaan tulevan ja heijastuneen sähkökentän amplitudien suhteena, eli amplitudiheijastuskertoimen r_0 [27].

$$r_{j-1} = \frac{F_{j-1} + r_j \exp^{-i2k_j t_j}}{1 + F_{j-1} r_j \exp^{-i2k_j t_j}} \quad (11)$$

Kaava (11) on rekursiivinen yhtälö heijastukselle kerroksesta $(j - 1)$. Kerrokset numeroidaan ylhäältä alas, siten että päällimmäisen kerroksen järjestysnumero on 1 ja järjestysnumerot kasvavat rakenteen pohjaa kohti mennessä. Kaavassa (11) t_j on kerroksen j paksuus ja r_j kerroksen j heijastuskerroin. Kaavassa esiintyvä termi F_{j-1} on Fresnelin faktori, ja muotoa

$$F_{j-1} = \frac{k_{j-1} - k_j}{k_{j-1} + k_j}, \quad (12)$$

missä

$$k_j = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\theta^2 - 2\delta_j - 2i\beta_j}. \quad (13)$$

Kaavassa (13) λ on röntgensäteiden aallonpituus ja θ heijastuskulma. δ_j ja β_j määritellään kaavoilla (14) ja (15),

$$\delta_j = \frac{N_a r_e \lambda^2}{2\pi} \frac{Z_j + \Delta f'_j}{A_j} \rho_j \quad (14)$$

$$\beta_j = \frac{N_a r_e \lambda^2}{2\pi} \frac{\Delta f''_j}{A_j} \rho_j, \quad (15)$$

missä N_a on Avogadron luku, r_e Bohrin säde elektronille, Z_j j :nnen kerroksen keskimääräinen atomaarinen järjestysluku, A_j j :nnen kerroksen keskimääräinen atomimassa ja ρ_j j :nnen kerroksen massatiheys. $\Delta f'_j$ ja $\Delta f''_j$ ovat materiaalikohtaisia, taulukoituja sironnan korjauskertoimia.

Karheuden vaikutus otetaan huomioon tekemällä sijoitus

$$\widetilde{F}_j = F_j \exp^{-2k_j k_{j+1} \sigma^2}, \quad (16)$$

missä σ_j on j :nnen kerroksen pinnan karheuden tehollisarvo. [27]

Rakenteen pinnan ja ilman välisen rajapinnan heijastuskerroin r_0 saadaan siis laskettua rekursiivisesti kaavojen (11)-(16) avulla. Intensiteetti on verrannollinen amplitudin neliöön, jolloin heijastuneen intensiteetin suhde tulevaan intensiteettiin on amplitudiheijastuskertoimen neliö, eli $R_0 = |r_0|^2$. Laskettu intensiteetti voidaan sovitaa mittausdataan muuttamalla karheuden, massatiheyden ja kerrosten paksuuksien arvoja.

5 Mittauslaitteisto ja menetelmät

Kappaleessa tutustutaan työssä käytettyihin kokeellisiin menetelmiin ja mittauslaitteistoon. Työssä mitattiin sekä röntgendiffraktio-, että röntgenheijastusmittauksia. Molemmat mittaukset suoritetaan röntgendiffraktometrin avulla. Tästä syystä tämä kappale sisältää lyhyen kuvauksen röntgendiffraktometrin toimintaperiaatteesta. Käytännön röntgendiffraktio- sekä röntgenheijastusmittaukset ovat selostettu toisessa ja kolmannessa alikappaleessa.

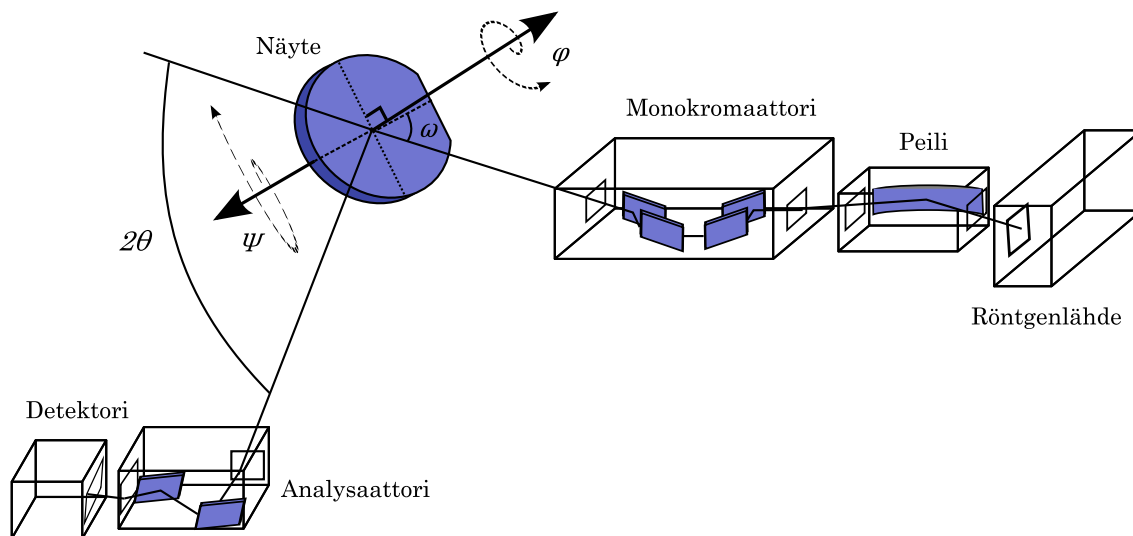
5.1 Röntgendiffraktometri

Työn mittaukset suoritettiin Mikro- ja Nanotekniikan laitoksen röntgendiffraktometrin, Philips X'Pert Pro:n avulla. Röntgendiffraktometriä hyödynnetään puolijohde- ja niihin liittyvissä kide tutkimuksissa runsaasti. Röntgendiffraktion etuna on, että näytteestä voidaan yksinkertaisin mittauksin saada paljon tietoa näytettä vahingoittamatta. Mittauslaitteen perusideana on tuottaa röntgensäde näytteen pinnalle, ja mitata säteen tulokulma sekä lähtökulma. Tällöin tunnetaan myös Braggin laissa, kaava (6), esiintyvä kulma θ , jolloin hila tasojen etäisyydet voidaan laskea kaavan (5) mukaisesti. Vaikka röntgendiffraktion perusidea on yksinkertainen, liittyy mittaamiseen monia käytännön haasteita joita seuraavissa kappaleissa tullaan käsittelemään.

Röntgensäteily tuotetaan röntgenputkessa. Säteilystä syntyy kun putkessa olevan anodimateriaalin, tässä tapauksessa kuparin, virittyneet elektronit palaavat takaisin perustilaan. Kaikki elektronit eivät kuitenkaan virity samoille viritystiloille, jolloin säteilyn spektri sisältää useita aallonpituuksia. Nämä ns. karakteristiset aallonpituudet ovat materiaali kohtaisia. Mittauksissa käytetyn diffraktometrin säteily on $\text{CuK}\alpha_1$ säteilyä, eli säteilyä joka syntyy kuparin elektronien palatessa tilalta $2p^{3/2}$ tilalle $1s$ [23]. Käytetyn säteilyn aallonpituus on $\lambda = 1.540560 \text{ \AA}$.

Koherentin ja avaruudessa rajoitetun röntgensäteen tuottamiseksi röntgenlähteen ja näytteen väliin tulee sijoittaa säteilyn spektriä ja suuntaa muokkaavia komponentteja. Kuvassa 7 on kaavioesitys mittauslaitteistosta. Röntgenputkesta lähtevä säteily ohjataan peiliin, joka heijastuksen kautta rajoittaa säteen leviämistä avaruudessa, eli peilistä ulostuleva säteily on lähes yhdensuuntaista. Seuraavaksi säteily kulkee monokromaattorin läpi, jonka tehtävänä on poistaa säteilystä ylimääräiset aallonpituudet. Mittauksissa käytetty monokromaattori koostuu neljästä toisiinsa nähden kallistetusta germaniumkiteestä. Kiteet rajoittavat aallonpituuden spektrin leveyttä sallimalla ulospääsyn vain (220) heijastuksien kautta kulkevalle säteilylle [23]. Tästä syystä kyseistä monokromaattoria kutsutaan nimellä $4\times\text{Ge}220$ monokromaattori.

Edellä mainitut mittauslaitteiston osat keskittyivät tulevan säteilyn ominaisuuksien muokkaamiseen, ja ovat käytännössä aina tarpeellisia näytteen luonteesta riippumatta. Seuraava vaihe röntgensäteiden kulussa on näytteen ja säteilyn vuorovaikutus. Röntgenlähteen ja näytteen välissä olevat mittauslaitteiston osat eivät ole liikuttavia, joten näytteen ja säteen välinen kulma saadaan aikaiseksi näytettä liikuttamalla. Röntgendiffraktometrissä näytettä liikuttavaa osaa kutsutaan goniometriksi.



Kuva 7: Mittauslaitteisto. Röntgensäteet kulkevat röntgenlähteestä peilin ja monokromaattorin kautta näytteen pinnalle. Säteet diffraktoituvat näytteestä analysaattoriin.

Kuvaan 7 ei ole selvyiden vuoksi sisällytetty goniometriä. Näytettä voidaan goniometrin avulla liikuttaa syvyysuunnassa sekä pyörittää kuvassa 7 merkittyjen rotaatioakselien φ ja ψ ympäri. Näytettä on mahdollista pyörittää φ -akselin ympäri 360, ja ψ -akselin ympäri 180 astetta. Lisäksi näytettä voidaan kääntää tulokulman, ω , suhteen.

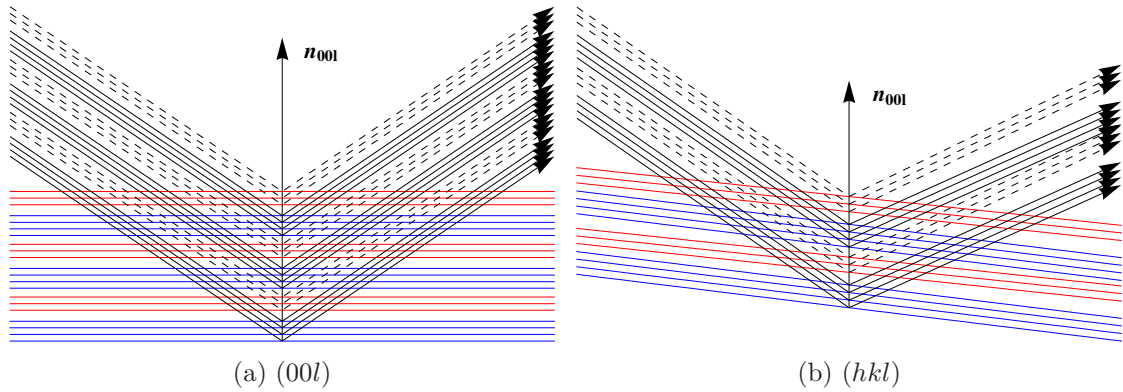
Sironnutta säteilyä voidaan mitata kahdella tavalla. Diffraktoituneen säteilyn mittaamista varten on kuvassa 7 esitetty analysaattorin ja detektorin yhdistelmä. Analysaattorin tehtävänä on päästää läpi vain tietystä suunnasta ja kapeasta avaruuskulmasta tulevaa säteilyä. Detektori-analisaattori yhdistelmää voidaan liikuttaa vapaasti näytteestä riippumatta, joten se voidaan sijoittaa vastaanottamaan juuri halutusta suunnasta tulevaa säteilyä. Kyseinen säteilyn keräämistapa kasvattaa tarkkuutta huomattavasti. Valinta tehdään jälleen heijastuksien avulla, kuten kuvasta 7 voidaan todeta. Toinen vaihtoehto säteilyn mittaamiseen on ns. avoin detektori, eli detektori ilman analysaattoria. Avoimen detektorin tapauksessa säteilyä kerätään suuremmalta alueelta kuin suljetun detektorin tapauksessa, jolloin tarkkuus luonnollisesti kärsii [23]. Avoimen detektorin etuna on, että se kerää säteitä laajemmalta alueelta, jolloin mitattava intensiteetti kasvaa. Tämä on hyödyllistä tapauksissa joissa sironneen säteilyn intensiteetti on matala.

5.2 Röntgendiffraktiomittaukset

Röntgendiffraktiomittauksia on kahdenlaisia; röntgendiffraktion mittaaminen symmetrisistä ja epäsymmetrisistä kidetasoista. Symmetrisillä kidetasoilla tarkoitetaan kidetasoja, jotka ovat pinnan suuntaisia. Työssä tutkittavien materiaalien symmetriset kidetasot käsittävät siis kaikki $(00l)$ -tasot. Symmetrisen kidetason röntgendif-

fraktion mittaaminen antaa informaatiota vain rakenteen pinnan suuntaisesta osasta, sillä Braggin lain mukaan silloin mitataan pinnan suuntaisten kideatasojen etäisyyksiä. Lisäinformaation keräämiseksi, tulee näytteistä mitata myös diffraktiota epäsymmetrisistä kideatasoista, jolloin mitataan pintaan nähden vinojen kideatasojen etäisyyksiä. Symmetriset ja epäsymmetriset mittaukset yhdistetään kattavamman analyysin saavuttamiseksi.

Röntgendiffraktio kahden materiaalin periodisesta rakenteesta on esitetty kuvassa 8. Materiaalien pinnan suuntaiset hilavakiot ovat samat, mutta pintaa kohtisuorassa olevat hilavakiot eripituiset. Kuvassa 8a on esitetty diffraktiota symmetrisistä ja kuvassa 8b epäsymmetrisistä kideatasoista. Molempiin kuviin on merkitty pinnan normaali \mathbf{n}_{001} . Eri materiaalit on piirretty eri väreillä. Punaisen materiaalin diffraktio on piirretty katkoviivalla ja sinisen materiaalin diffraktio jatkuvalla viivalla.



Kuva 8: Röntgendiffraktio symmetrisistä ($00l$) ja epäsymmetrisistä (hkl) diffraktio-
tasoista periodiselle rakenteelle. Symmetrisessä tapauksessa eri materiaalien (punai-
nen ja sininen) sirottama säteily (katkoviiva ja jatkuva viiva) on yhdensuuntaista
mutta eri vaiheessa. Epäsymmetrisessä tapauksessa kideatasot ovat erisuuntaiset, jol-
loin sironnut säteily on eri suuntaista ja eri vaiheessa.

Symmetrisessä tapauksessa, kuva 8a, kideatasot ovat yhdensuuntaiset molemmille materiaaleille. Tämä tarkoittaa sitä, että yhdensuuntaista säteilyä siroaa kaikista kideatasoista. Edellinen ei kuitenkaan tarkoita sitä, että diffraktiota havaitaan molemmille materiaaleille kaikilla tulokulmilla. Interferenssi on konstruktivista vain jos Braggin ehto on voimassa ja Braggin kulma riippuu kideatasojen etäisyyksistä. Punaisen ja sinisen materiaalien kideatasojen välimatkat ovat erisuurat, joten materiaalien Braggin kulmat eroavat toisistaan. Toisin sanoen, vaikka kuvassa 8a näkyvä säteily siroaa kideatasoista yhdensuuntaisesti, ei Braggin ehto voi olla samanaikaisesti voimassa molemmille materiaaleille. Toisen materiaalin interferenssin on kideatasojen välimatkan eroavaisuuden nojalla oltava destruktiivista.

Edellinen tarkastelu huomioi vain kahden eri materiaalin diffraktion symmetrisistä diffraktiotasoista. Kuvassa 8a esitetty periodinen rakenne muuttaa havaittua diffraktiokäyrää. Oletetaan, että Braggin ehto on voimassa siniselle materiaalille. Sironnut säteily on edelleen yhdensuuntaista ja punaisen materiaalin interferenssi destruk-

tiivista. Tilanne on siis sama kuin edellä, mutta nyt tarkastellaan rakennetta kokonaisuudessaan. Kaikista punaisen materiaalin kerroksista siroama säteily on yhdensuuntaista, mutta ei välttämättä koherenttia. Kahden eri kerroksen sirottama säteily on samassa vaiheessa, mikäli säteilyn kulkema matka sinisessä materiaalis-
sa on aallonpituuden monikerta. Tilanne on analoginen Braggin ehdon kanssa sillä erotuksella, että säännöllisyys johtuu superhilaran periodisuudesta, eikä kidetasojen välimatkasta. Aallonpituus on pieni verrattuna kerrosten paksuuksiin, joten kahden superhilaran Braggin ehdon toteuttavan kulman erotus on pieni. Toisin sanoen, diffraktiota kaikista punaisista kidetasoista voidaan havaita periodisilla tulokulmilla, jolloin diffraktiokäyrän muoto on oskilloiva. Edellinen pätee tietenkin käänteisesti myös siniselle materiaalille. Lisäksi diffraktiota tullaan havaitsemaan kaikilla kulmilla joilla riittävä periodisuus toteutuu. Periodisen rakenteen symmetrinen diffraktiokäyrä sisältää siis paitsi kaikista materiaaleista erikseen, myös informaatiota rakenteen periodisuudesta.

Mikäli pintaa kohtisuorassa olevat hilavakiot ovat eripituiset, ovat epäsymmetriset kidetasot erisuuntaiset ja ne sirottavat säteilyä eri suuntiin. Tilanne nähdään kuvassa 8b. Tällöin tiettyssä suunnassa havaittu säteily on peräisin vain yhdestä materiaalista. Myös epäsymmetrisessä tapauksessa esiintyy oskillointia. Oskillointi on seuraus Braggin ehdon toteuttavien kerrosten välissä olevan materiaalin tuomasta vaihe-erosta [28]. Matemaattinen tarkastelu monikerrosrakenteen vaikutuksesta diffraktion intensiteettiin on tehty lähteessä [29]. Olennaista on huomata, että symmetrisen mittauksen diffraktiokäyrään vaikuttaa kaikkien kerrosten sirottama säteily. Epäsymmetrisessä tapauksessa kidetasot sirottavat säteilyä eri suuntiin, jolloin kerrokset joiden sirottamaa säteilyä ei suoraan havaita, näkyvät diffraktiokäyrässä niiden aiheuttaman vaihe-eron ansiosta.

Superhilarakenteiden karakterisoinniseksi työssä suoritettiin useita erityyppisiä röntgenmittauksia. Superhilarakenteen täydellinen karakterisointi käsittää vallien ja kairojen hilavakioiden, jännitystilojen ja paksuuksien määrittämisen. Lisäksi tulisi selvittää moniyhdisteiden kompositiot ja tehdä johtopäätöksiä näytteiden kidelaadusta. Edellä mainittuja parametreja ei ole mahdollista selvittää yhden mittauksen avulla, minkä takia työssä turvauduttiin useaan eri mittaukseen. Näytteestä riippuen, on mahdollista yhdistää mittaustulokset kokonaisvaltaisen karakterisoinnin saavuttamiseksi. Seuraavissa alikappaleissa tullaan kuvaamaan työssä suoritettuja röntgenmittauksia sekä selvittämään niiden roolia lopullisen analyysin kannalta.

5.2.1 Yhden muuttujan mittaukset

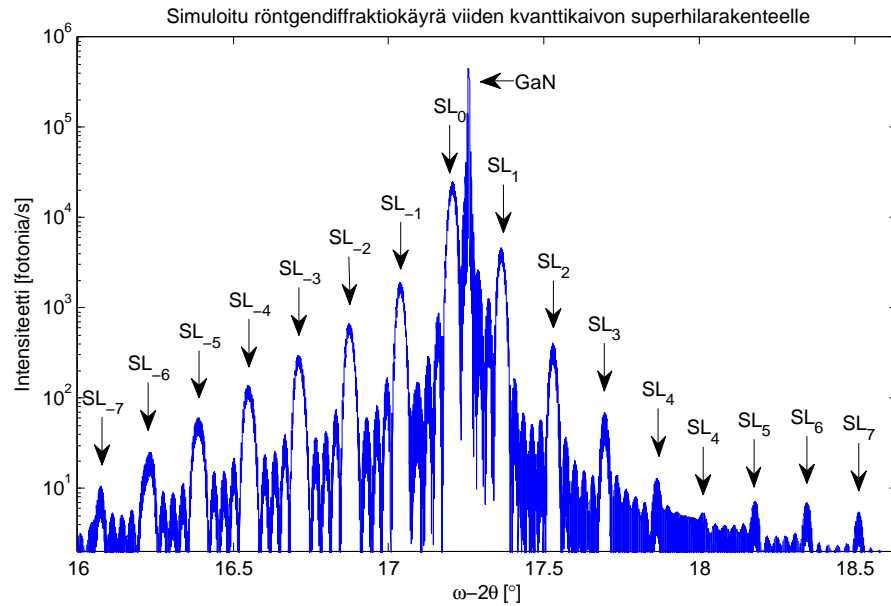
2θ - ω -mittauksessa haetaan ensin tulokulman ω arvo, joka toteuttaa Braggin ehdon diffraktiolle diffraktiotasosta (hkl). Seuraavaksi haetaan kulman 2θ arvo, jolla intensiteetti on maksimissaan, eli sirontakulma joka toteuttaa Braggin ehdon. Itse mittausta perustuu intensiteetin mittaamiseen kulman 2θ funktiona, kun kulmia θ ja ω poikkeutetaan edellä mainituista arvoistaan suhteessa $\Delta 2\theta = 2\Delta\omega$. Toisin sanoen, 2θ - ω -mittauksessa etsitään kulmat jotka toteuttavat Braggin ehdon, jonka jälkeen niitä poikkeutetaan ehdon säilyttävässä suhteessa. Mittauksen intensitee-

tin huippukohtaa vastaavan kulman 2θ arvon puolikas on näin ollen Braggin lain toteuttava kulma θ . ω - 2θ -mittaus eroaa 2θ - ω -mittauksesta siten, että mitattava kulma on kulman θ sijaan ω . ω - 2θ -mittauksessa kulmien poikkeutussuhde on sama kuin 2θ - ω -mittauksessa, eli molemmat mittaukset sisältävät saman informaation. Mittausakseli kannattaa siis valita tilanteen mukaan. Esimerkiksi työssä käytetty röntgendifraktion simulaatio-ohjelma X'Pert Epitaxy hyväksyy syötteenä vain ω - 2θ -mittausdataa. Braggin lain laskusovelluksissa on puolestaan kätevää hyödyntää 2θ - ω -mittauksia ω - 2θ -mittauksien sijaan.

Työssä suoritettiin näytteille 2θ - ω -mittaukset (002)- ja (112)-tasoista. Ensimmäisestä mittauksesta saadaan Braggin lain avulla laskettua suoraan galliumnitridin hilavakio c . Toisen mittauksen data riippuu molemmista hilavakioista, joten kun hilavakio c on jo tunnettu, voidaan hilavakio a laskea (112)-mittauksesta.

Näytteistä mitattiin myös diffraktiota (002)-tasosta, mittausakselina ω - 2θ . Kuten edellä todettiin, periodisen rakenteen diffraktiokäyrä koostuu useasta maksimista, ja niiden välissä oskilloivista paikallisista minimeistä ja maksimeista. Kyseinen mittaus sisältää runsaasti informaatiota superhilar ominaisuuksista. Päämaksimi on seuraus superhilarakenteen alla olevasta substraatista, eli työssä mitattavien näytteiden tapauksessa paksusta GaN-kerroksesta. Päämaksimin vasemmalla tai oikealla puolella on superhilarakenteesta johtuva nollannen asteen diffraktiomaksimi. Maksimin paikka määräytyy rakenteen komposition mukaan, ja on InGaN-rakenteille päämaksimin vasemmalla, ja AlGaN rakenteille päämaksimin oikealla puolella. Näin ollen, superhilar diffraktiomaksimin paikan avulla voidaan laskea superhilar keskimääräinen pintaa kohtisuorassa oleva hilavakio \bar{c} [30, 31, 32]. Keskimääräinen hilavakio on tarpeen rakenteen vallien ja kaivojen hilavakioiden selvittämisessä. Hilavakio voidaan laskea superhilar ja substraatin maksimien kulmien erotuksen avulla, mutta myös suoraan (002)-tason 2θ - ω -mittauksesta.

Kuvassa 9 on esimerkin vuoksi simuloitu (002)-tason röntgendifraktiokäyrä. Simulointi suoritettiin viiden InGaN/GaN kvanttikaivon superhilalle. Substraatin maksimin (kuvassa 9 merkitty GaN) molemmiin puolin olevia pienempiä huippuja nimitetään satelliittihuipuiksi (engl. satellite peak). Satelliittihuiput ja oskillaatiot ovat seurausta kokonaisrakenteen eri kerrosten välisestä interferenssistä. Satelliittihuiput numeroidaan siten, että edellä mainitun nollannen asteen maksimin molemmiin puolin on negatiivisesti ja positiivisesti numeroituja huippuja, kasvavin järjestysnumeron. Kuvassa 9 nähdään satelliittihuiput seitsemänteen kertaluokkaan saakka. Huiput ovat merkitty SL_n , missä n on huipun kertaluokka. Edellistä notaatiota tullaan soveltamaan jatkossakin. Satelliittihuiput ovat seurausta superhilarakenteen keskimääräisestä diffraktiosta ja huippukohtien välimatkat ovat suoraan yhteydessä periodin paksuuteen [33]. On myös mahdollista, että satelliittihuippujen välimatkat vaihtelevat eri huippujen välillä, jolloin superhilar periodi vaihtelee myös [34]. Jokaisen satelliittihuipun välissä on myös pienempiä huippuja, mutta käytännön mittauksissa niitä ei aina voida havaita. Kuvan 9 diffraktiokäyrä on teoreettinen, joten pienemmät huiput näkyvät selvästi. Pienempien huippujen lukumäärä on kaivojen lukumäärä vähennettynä kahdella, eli $N_{huiput} = N_{kaivot} - 2$ [34]. Pienempien huippujen välimatkat ovat satelliittihuippujen tavoin myös yhteydessä superhilar periodin



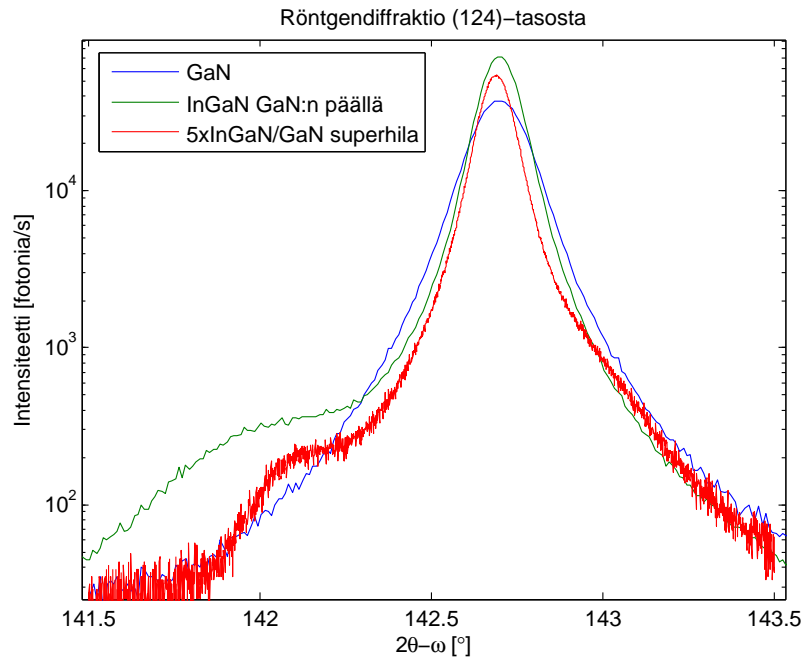
Kuva 9: Röntgendifraktio (002)-tasosta viiden InGa_N/Ga_N-kvanttikaivon superhilarakenteelle. Kuvassa on selvästi nähtävissä satelliittihuiput seitsemänteen harmoniseen asti.

paksuuteen. Kahden pienemmän huipun kulmien erotus on verrannollinen periodin paksuuteen, eli $\Delta\theta \propto nT$, missä n on joku kokonaisluku ja T periodin paksuus [35]. Pienemmät huiput eivät siis anna lisäinformaatiota, tai yksikäsitteistä ratkaisua periodin paksuudelle, joten edellinen relaatio on varsin triviaali. ω - 2θ -mittausta diffraktiotasosta (002) hyödynnettiin myös simulaatio-ohjelman syötteenä.

Tavanomaisista mittauksista poiketen näytteistä otettiin myös 2θ - ω -mittaukset (124)-tasosta. Alkuperäisenä ajatuksena oli, että superhilarakenteesta riippuen, (124)-tason diffraktiokäyrä muodostuisi kahdesta tai useammasta maksimista. Mittausten tekohetkellä oletettiin, että diffraktiokäyrät epäsymmetrisistä diffraktiotasoista eivät sisältäisi satelliittihuippuja, eli vain symmetristen mittausten tuloksissa näkyisi satelliittihuippuja. Tällöin olisi mahdollista varmuudella erottaa vallista, kaivosta ja substraatista juontuvat diffraktiopiikit. Myös epäsymmetristen mittausten röntgendifraktiokäyrät sisältävät satelliittihuippuja, joten mittaustuloksia tulkittaessa on varmistettava, että kyseessä ei ole satelliittihuippu.

Esim. InGa_N/Ga_N superhilarakenteen (124)-tason diffraktiokäyrä muodostuisi kahdesta maksimista, joista yksi olisi seuraus galliumnitridistä ja toinen indiumgalliumnitridistä. Kyseisen superhilarakenteen kaivot ovat InGa_N:ä, jolloin kaivojen hilavakiot olisivat laskettavissa mittaustuloksista. Muistetaan, että oletuksena oli, että superhilarakenteen hilavakio a on kaikille kerroksille sama. Tällöin hilavakio c olisi ratkaistavissa suoraan (124)-tason diffraktiomittauksesta. Jos superhilarakenteen vallimateriaali on substraatin materiaalista poikkeava, kuten esim. Ga_N/AlGa_N superhilarakenteessa, saataisiin kyseisellä mittauksella mitattua vallimateriaalin AlGa_N hilavakio c .

Kuvassa 10 on esitetty (124)-mittauksen diffraktiokäyrät pelkälle GaN:lle, InGaN-kerrokselle (n. 100 nm) GaN:n päällä sekä viiden InGaN/GaN kaivon rakenteelle. Pelkän GaN-kerroksen diffraktiokäyrässä ei näy toista maksimia, eli muissa diffraktiokäyrissä näkyvät toiset huiput eivät ole seurausta GaN:n alla olevasta safiirikerroksesta. InGaN-kerroksen päällä ei ole toista GaN-kerrosta, joten InGaN-kerros ei voi toimia GaN:stä siroavan intensiteetin periodisesti moduloivana kerroksena, eli kyseessä ei ole satelliittihuippu. Kaivorakenteen diffraktiokäyrässä nähdään suunnilleen samanlainen toinen maksimi kuin pelkän InGaN-kerroksen tapauksessa. Tämä viittaisi siihen, että matalampi maksimi on seurausta InGaN:stä, eikä satelliittihuipusta.



Kuva 10: Röntgendiffraktio (124)-tasosta pelkälle GaN:lle, InGaN-kalvolle GaN:in päällä ja viiden InGaN kvanttikaivon superhilalle.

Periodinen rakenne aiheuttaa sen, että on mahdotonta todeta varmuudella, onko InGaN-huipun maksimi oikeassa kohdassa. Tarkempi pohdinta on esitetty liitteessä A. Edellisen nojalla voidaan todeta, että vaikka (124)-heijastus on ideana mahdollinen, on käytännön toteutus hankalaa ja tuloksien tulkinta epäluotettavaa. Tästä syystä ei diffraktiota (124)-tasosta tulla jatkossa käsittelemään.

Yhteenvetona mainittakoon, että yhden muuttujan mittauksien avulla saadaan selville alustamateriaalin, eli GaN:n hilavakiot a ja c sekä superhilan keskimääräinen hilavakio \bar{c} . Edellisen lisäksi on yhden muuttujan mittauksien avulla mahdollista laskea superhilan periodin paksuus Λ .

5.2.2 Käänteisavaruusmittaukset

Käänteishilakartta muodostetaan sarjasta 2θ - ω -mittauksia, jotka yhdistetään yhdeksi kaksidimensioiseksi mittaukseksi. Mittauksen ideana on, että jokaisen 2θ - ω -mittauksen jälkeen kulmaa ω poikkeutetaan jonkun arvon $\Delta\omega$ verran, jonka jälkeen suoritetaan uusi 2θ - ω -mittaus uudella ω :n arvolla. On tärkeää huomata, että ω :n arvo ei pysy vakiona yhden 2θ - ω -mittauksen aikana, vaan muuttuu kulman 2θ mukana. Käänteishilakarttamittauksissa jokainen 2θ - ω -mittaus on siis muuten samanlainen, paitsi että kulman ω lähtöarvo muuttuu jokaisen mittauksen välillä.

Käänteishilamittauksen tulokset voidaan esittää eri tavoin, joista käänteishilakartta on yleisin. Käänteishilakartassa mittausdata muunnetaan kahdeksi kaavassa (10) esiintyvän vektorin \mathbf{H}_{hkl} komponenteiksi H_{\perp} ja H_{\parallel} . H_{\perp} on näytteen pintaa kohtisuorassa oleva vektorin \mathbf{H}_{hkl} komponentti ja H_{\parallel} näytteen pinnan suuntainen komponentti. Edellisistä kappaleista muistetaan että vektorin \mathbf{H}_{hkl} pituus on (hkl) -tasojen välimatkan käänteisluku. Edellisestä seuraa, että (hkl) -tasojen etäisyyden pinnan suuntaiset ja sitä kohtisuorassa olevat komponentit ovat luettavissa suoraan käänteishilakartasta. Etäisyyksistä voidaan helposti laskea myös hilavakiot a ja c . Tässä työssä tullaan myös hyödyntämään vaihtoehtoisia käänteishilamittauksen esitystapoja. Käänteishilakartan sijaan, voidaan mittausdata esittää myös kulma-avaruudessa. Lisäksi data voidaan esittää kolmidimensioisena kuvana, missä intensiteetti on sijoitettu kolmannelle dimensiolle.

Edellisen tarkastelun perusteella voidaan todeta, että mikäli eri kerroksista aiheutuvat diffraktiomaksimit sijoittuvat käänteishilakartassa samalle vektorikomponentin H_{\parallel} arvolle, on kyseisten kerroksien pinnan suuntaiset hilavakiot samat, jolloin kerrokset ovat täysin jännittyneet [30, 36]. Edellinen tulos tarkoittaa sitä, että jos kaikkien kerrosten diffraktiomaksimit ovat samalla H_{\parallel} :n arvolla, ja substraatin hilavakiot on mitattu $2\theta - \omega$ -mittauksien avulla, voidaan kaikkien pinnansuuntaisten hilavakioiden olettaa olevan samat, ja yhtä kuin substraatin pinnan suuntainen hilavakio.

Käänteishilakartta on tapana muodostaa diffraktiomittauksista epäsymmetrisistä diffraktiotasoista. Epäsymmetrisessä mittauksessa saadaan informaatiota koko hilarakenteesta, eikä vain pinnan suuntaisesta osasta, kuten pätee symmetriselle mittaukselle. Esimerkiksi tässä työssä hyödynnetyistä (114)-tason käänteishilakartasta on mahdollista nähdä paksun GaN-kerroksen hilavakiot ja superhilarakenteen keskimääräiset hilavakiot suoraan. Mittausresoluutiota on kuitenkin ajan säästämiseksi jouduttu hilakarttojen kohdalla pienentämään, joten hilavakiot ovat paremmin ratkaistavissa yhden muuttujan mittauksista.

Käänteisesti, mittaamalla käänteishilakartta symmetrisestä diffraktiotasosta, saadaan informaatiota vain pinnan suuntaisesta hilarakenteesta. Toisin sanoen, mittaamalla symmetrinen käänteishilakartta (GaN:lle (002)-taso) nähdään kartasta suoraan, ovatko eri kerrosten hilatasot yhdensuuntaiset [37]. Tällöin eri kerroksista aiheutuvien maksimien on oltava kulma-avaruudessa samalla sisäänantulokulman ω arvolla, ja siten käänteishilassa samalla H_{\perp} arvolla. Tämä tarkoittaa sitä, että jos mak-

simit ovat käänteishilakartassa pystysuoralla viivalla, ei diffraktiotasoilla ole pinnan suuntaista komponenttia ollenkaan, jolloin ne ovat kaikki pinnan suuntaisia.

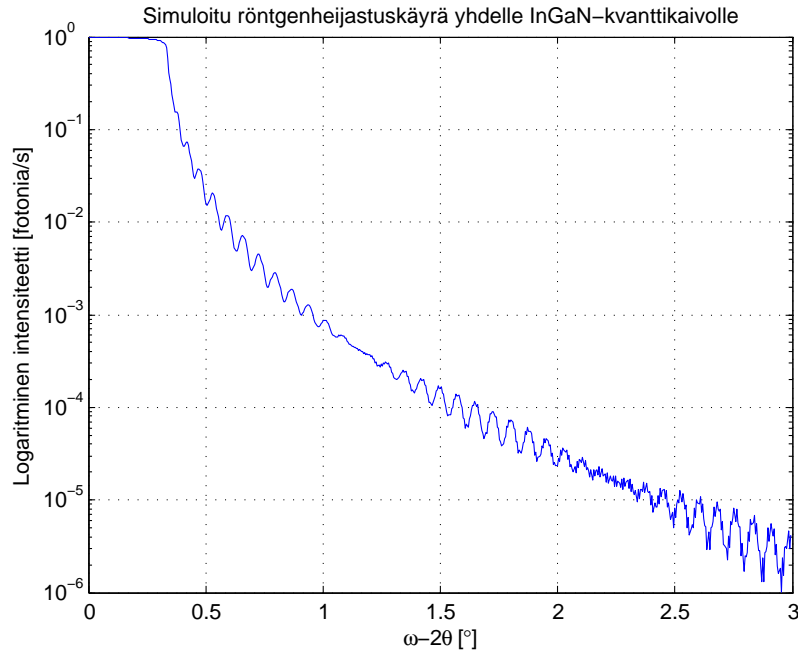
Periaatteessa käänteishilakartta sisältää saman informaation kuin sarja yksittäisiä yhden muuttujan mittauksia. Lisäksi käänteishilakartta on kaksidimensioinen, eli diffraktiomaksimien muodot ovat paremmin nähtävissä. Mittaukset ovat pitkiä, joten käytännön mittausten resoluutio on yksittäisen mittauksen resoluutiota huomompi. Edellisen perusteella voidaan ajatella, että käänteishilakartta antaa hyvän yleiskuvan näytteestä, mutta tarkat yksityiskohdat tulisi selvittää paremmalla resoluutiolla, eli yksittäisenä mittauksena. Aiemmin todettiin, että teoriassa hilatasot (hkl) nähdään käänteishilakartassa yhtenä pisteenä \mathbf{H}_{hkl} . Käytännössä piste on hiukan levinnyt, riippuen näytteen kidelaadusta ja paksuudesta sekä mittausrakenteen epäideaalisuudesta [38].

5.3 Röntgenheijastusmittaukset

Aiemmin todettiin, että röntgenheijastus eroaa röntgendiffraktiosta siten, että röntgensäteet siroavat rajapinnasta saman suuruisilla tulo- ja lähtökulmilla. Tilanne vastaa geometrialtaan tavallista ω - 2θ -mittausta. Mittaus suoritetaan matalille ω -arvoille nollan ympäristössä. Todella pienillä ω -arvoilla näytteen pinta heijastaa lähes kaiken intensiteetin, jolloin heijastuskerroin $R_0 \approx 1$. Kun kulmaa kasvatetaan, alkaa röntgensäteiden tunkeutumisvyvyys rajusti kasvaa kulman funktiona. Tällöin yhä suurempi osa säteilystä absorboituu, ja heijastuskertoimen arvo pienenee. Kulman ω arvo, jossa intensiteetti alkaa vähentyä riippuu lähes yksinomaan päällimmäisestä kerroksesta [26]. Kun kulmaa edelleen kasvatetaan, alkaa intensiteetin arvo oskilloida kulman ω funktiona. Oskillointi liittyy materiaalien massatiheyteen ja kerrosten paksuuksiin. Lopullinen intensiteettikäyrä on superpositio eri periodien oskilloinneista. Tyypillisesti mittaustulos on vain muutaman asteen levyinen, sillä kohinataso tulee mittausdynamiikan puutteesta nopeasti vastaan.

Kuvassa 11 on esitetty simuloitu röntgenheijastuskäyrä näytteelle, jossa on GaN-substraatin päällä 4 nm paksu InGaN-kaivo ja päällimmäisenä 55 nm paksu GaN-valli. Indium-pitoisuutta on liioiteltu selkeiden oskillointikuvioiden saavuttamiseksi. Kuvasta nähdään, että heijastunut intensiteetti putoaa rajusti ns. kriittisen kulman jälkeen. Kriittinen kulma riippuu käytännössä ainoastaan päällimmäisen kerroksen massatiheydestä ja on kuvan 11 tapauksessa $\omega_c \approx 0.4^\circ$. Simuloidussa rakenteessa on kaksi ohutta kalvoa, joten edellisten pohdintojen nojalla kuvassa tulisi näkyä kahden eri periodin superpositio. Kuvassa on selvästi nähtävissä lyhyellä periodilla oskilloiva osa ja melkein kolme pidempää periodia. Lyhyt periodi on seuraus paksummasta GaN-vallista ja pidempi periodi seuraus ohuemmasta InGaN-kaivosta.

Edellä todettiin, että heijastuskerroin voidaan laskea analyyttisesti mielivaltaiselle rakenteelle, kuin tiedetään kerrosten paksuudet, massatiheydet sekä karheudet. Kääntäen, voidaan paksuudet ratkaista sovittamalla heijastuskertoimet mittaustulosta. Mikäli mittaukset ovat tarpeeksi informatiivisia, on niiden avulla mahdollista ratkaista kaivojen ja vallien erilliset paksuudet [30, 39]. Paksuuksien avulla



Kuva 11: Simuloitu röntgenheijastuskäyrä yhden InGaN-kvanttikaivon rakenteelle.

voidaan edelleen ratkaista loput superhilarakenteen tuntemattomista parametreista. Paksuuksien oikeellisuudet voidaan varmistaa vertaamalla niiden yhteenlaskettua paksuutta diffraktiomittauksen avulla saatuu periodin paksuuteen.

Röntgenheijastusmittaukset ovat ratkaisevassa asemassa superhilarakenteen karakterisoinnissa. Mikäli mittaukset onnistuvat, onnistuu myös kokonaisvaltainen karakterisointi. Joillekin materiaaleille on vaikeaa tai mahdotonta suorittaa röntgenheijastusmittauksia, jotka sisältäisivät tarvittavan määrän informaatiota. Jos mitattava kerros on liian ohut, on sen periodi suurempi kuin mitta-alue, jolloin paksuutta ei voida määrittää. Näytteiden on myös oltava tasaisia ja tarpeeksi sileitä. Työn näytteiden rakenteet InGaN/GaN ja AlGaN/GaN eivät tässä mielessä ole kovinkaan hyviä materiaaleja, sillä materiaalien pinnat ovat aaltoilevia ja karheita [40].

5.4 Tulosten laskeminen

Superhilarakenteen karakterisoinniseksi tulee selvittää rakenteen materiaalien jännitystilat, hilavakiot, kompositiot ja paksuudet. Seuraavassa esitellään edellä mainittujen parametrien laskemiseen tarvittavat yhtälöt.

Yhdistämällä Braggin laki, kaava (6), ja kaava hilatasojen välimatkalle, kaava (5) saadaan (002)- ja (112)-mittauksen avulla laskettua GaN:n hilavakiot a ja c . (002)-mittauksen avulla saadaan hilavakio c , kaava (17) ja (002)- ja (112)-mittauksen avulla hilavakio a , kaava (18).

$$c = \frac{\lambda}{\sin(\theta_{002})} \quad (17)$$

$$a = \lambda c \sqrt{\frac{1}{c^2 \sin^2(\theta_{112}) - \lambda^2}} = \lambda \sqrt{\frac{1}{\sin^2(\theta_{112}) - \sin^2(\theta_{002})}} \quad (18)$$

Kaavaan (17) päädytään myös huomaamalla että (002)-tasot ovat samassa suunnassa kuin (001)-suunnan hilavakio, eli c . Tällöin ratkaisu saadaan suoraan kaavasta (6), sijoittamalla $d_{002} = \frac{c}{2}$, jolloin kaava (5) on hilavakion c määrittämisen kannalta tarpeeton. GaN:stä poikkeavan materiaalin oletetaan olevan täysin jännittynyt, jolloin hilavakio a on sama kuin GaN:llä. Oletus tarkistetaan käännteishilakarttojen avulla.

Superhilarakenteen periodin paksuus, eli yhden vallin ja kaivon yhteenlaskettu paksuus saadaan laskettua kaavan (19) avulla [23]

$$\Lambda = \frac{(n_i - n_j)\lambda}{2(\sin \omega_i - \sin \omega_j)}, \quad (19)$$

missä Λ on periodin paksuus, n_i on i :nnen satelliittihuipun diffraktion kertaluku ja ω_i satelliittihuippua vastaava kulma.

Superhilarakenteen keskimääräinen hilavakio \bar{c} saadaan kaavalla (20)

$$\bar{c} = \frac{\lambda}{\sin(\theta_{002SL0})} = \frac{t_{valli}c_{valli} + t_{kaivo}c_{kaivo}}{t_{valli} + t_{kaivo}} = \frac{t_{valli}c_{valli} + t_{kaivo}c_{kaivo}}{\Lambda}, \quad (20)$$

missä θ_{002SL0} vastaa (002)-heijastuksen nollannen asteen satelliittihuipun Braggin kulmaa, t_{valli} ja c_{valli} vallin sekä t_{kaivo} ja c_{kaivo} kaivon paksuuksia ja hilavakioita [34]. Kaava (20) on analoginen kaavan (17) kanssa, sillä kyseessä on pinnan normaalin suuntaisen hilavakion määrittäminen (002)-heijastuksesta. Huomataan vielä, että kaavat (19) ja (20) sisältävät superhilarakenteen periodin Λ , joten kahden toisistaan riippumattoman mittauksen antamia tuloksia on mahdollista verrata keskenään.

Mikäli röntgenheijastusmittaukset ovat tarpeeksi informatiivisia, saadaan simuloinnin avulla selville kaivojen ja vallien paksuudet. Sijoittamalla paksuudet t_{kaivo} ja t_{valli} kaavaan (20), saadaan ratkaistua kaivo- tai vallimateriaalin hilavakio c :

$$c_m = \frac{\Lambda \bar{c} - t_n c_n}{t_m}, \quad m, n \in \{valli, kaivo\}. \quad (21)$$

Kaavasta (21) on hyötyä, mikäli yksi pinnan normaalin suuntainen hilavakio on jo tunnettu. Useimmissa tapauksissa valli- tai kaivomateriaali on sama kuin substraattissa, eli työssä tutkittavien näytteiden tapauksessa GaN, joten tuntematon hilavakio saadaan ratkaistua sijoittamalla kyseisen materiaalin hilavakio kaavaan (21).

Vegardin lain mukaan kolmiyhdisteen hilavakiota voidaan approksimoida lineaarisesti materiaalien kompositioiden avulla [41]

$$c_{AxB(1-x)} = xc_A + (1-x)c_B, \quad (22)$$

missä c_A ja c_B ovat materiaalien A ja B hilavakiot sekä x materiaalin A kemiallinen kompositio. Kaavan (22) avulla saadaan ratkaistuksi materiaalin A prosentuaalinen osuus kolmiyhdisteestä

$$x = 100 \frac{c_{AxB(1-x)} - c_B}{c_A - c_B}. \quad (23)$$

Kaavassa (23) on otettava huomioon, että taulukoituja relaxoituneen materiaalin hilavakioita ei voi käyttää jännittyneille materiaaleille. Yhdistämällä kaavat (3) ja (4) saadaan kaava jännittyneelle hilavakiolle

$$c = c_0 \left(1 - 2 \frac{c_{13}}{c_{33}} \frac{a - a_0}{a_0} \right), \quad (24)$$

missä c_0 ja a_0 ovat relaxoituneen materiaalin hilavakiot, a jännittynyt näytteen pinnan suuntainen hilavakio ja c_{13} sekä c_{33} materiaalin elastisuusvakiot. Huomautetaan vielä, että jännittynyt hilavakio a tunnetaan, mikäli on todettu, että rakenne on täysin jännittynyt. Tällöin pinnan suuntaiset vakiot ovat kaikille kerroksille samat kuin GaN:lle.

5.5 Tulosten simulointi

Mittaustulosten oikeellisuudet tarkistettiin simuloimalla. Simuloinnissa sovitetaan mittaustuloksiin käyrä teoreettisten mallien avulla. Käyrän muoto riippuu mitattavista parametreista, joten teoriassa oikein mitattujen arvojen perusteella suoritettun simuloinnin tulisi tuottaa sama tulos.

Työssä simuloitiin ω - 2θ -mittauksia (002)-tasosta, Philipsin X’pert Epitaxy-ohjelman avulla. Ohjelma perustuu diffraktiokäyrän laskentaan dynaamisen diffraktioteorian avulla. Käyrän muoto riippuu paitsi näytteen materiaaleista, myös niiden paksuuksista, kompositioista ja jännityksistä. Toisin sanoen, simuloimalla (002)-mittausta, on mahdollista saada selville moniyhdisteiden kompositiot ja kaivojen sekä vallien paksuudet. On kuitenkin huomattava, että ratkaisut eivät ole yksikäsitteisiä, eli useat parametrijhdistelmät saattavat tuottaa hyvin samannäköiset diffraktiokäyrät. Tämän takia, on simulointia hyvä käyttää lähinnä tulosten tarkistamiseen, eikä parametrien määrittämiseen.

Röntgenheijastusmittausten simulointia varten kirjoitettiin liitteessä B oleva tietokoneohjelma. Ohjelma laskee näytteen pinnan ja ilman välisen heijastuskertoimen osassa 4.1 esitettyjen rekursiokaavojen avulla. Mikäli mittaustulokset sisältää tarpeeksi informaatiota, on siihen mahdollista sovittaa käyrä, joka riippuu kerrosten paksuuksista ja kompositioista sekä rajapintojen karheuksista.

6 Tulokset

Monimutkaisten rakenteiden mittaustulosten ymmärtäminen ja oikeellinen tulkinta saattaa olla haastavaa, minkä vuoksi tämä kappale on jaettu kahteen alikappaleeseen. Ensimmäisessä alikappaleessa tutkimme aiemmin kuvattujen mittausten menetelmien avulla saatuja tuloksia näytteille, joissa ei ole superhilarakennetta. Yksinkertaisemman rakenteen tutkiminen helpottaa superhilarakenteiden tulosten analyysiä. Superhilarakenteita tullaan tutkimaan toisessa alikappaleessa. Kaikki työssä tutkitavat näytteet ovat valmistettu Mikro- ja nanotekniikan laitoksella.

6.1 Näytteet ilman superhilarakennetta

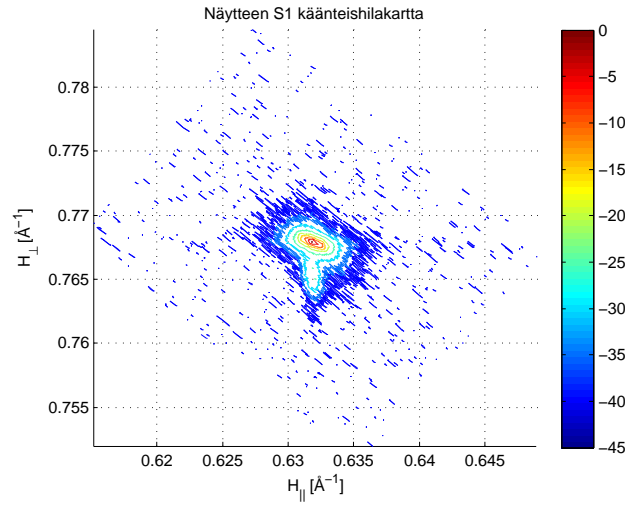
Tutkittavana oli kaksi näytettä, joissa kummassakin oli paksun GaN-kerroksen päällä ohuempi kalvo GaN:stä poikkeavaa materiaalia. Näytteessä S1 oli GaN:n päällä InGaN-kalvo ja näytteessä S2 AlGaN-kalvo.

Molemmista näytteistä mitattiin käänteishilakartat. Kuvassa 12 on esitetty molempien näytteiden mittaustulokset. Käänteishilakarttojen vaaka-akselina on käänteishilavektorin \mathbf{H}_{hkl} näytteen pinnan suuntainen komponentti H_{\parallel} ja pystyakselilla näytteen pintaa kohtisuorassa oleva komponentti H_{\perp} . Edellisestä seuraa, että $H_{\parallel} = \mathbf{H}_{hk0}$ ja $H_{\perp} = \mathbf{H}_{00l}$. Kaikki hilakartat ovat mitattu (114)-tasoista, joten käänteishilavektori on tällöin \mathbf{H}_{114} ja $H_{\parallel} = \mathbf{H}_{110}$ sekä $H_{\perp} = \mathbf{H}_{004}$.

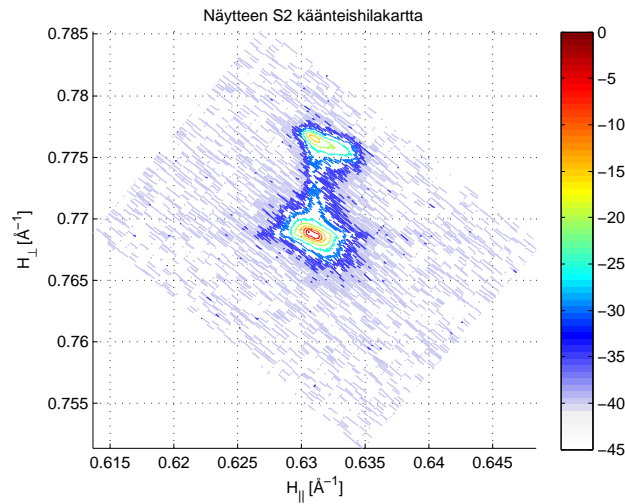
Osassa 3.3 todettiin, että kaavan (10) mukaan käänteishilavektorin pituus on hilatasojen välimatkan käänteisluku. Tällöin myös hilavektorien komponenttien käänteisluvut vastaavat hilatasojen välimatkan pinnan suuntaista ja pintaa kohtisuorassa olevia komponentteja. Edellisestä seuraa, että hilavakiot ovat laskettavissa suoraan hilakartasta. Hilavakioita laskettaessa on kuitenkin huomattava, että käänteishilan kantavektorien lineaarikombinaatioiden avulla saatujen vektorin pituudet eivät ole samat kuin reaaliavaruudessa. Muunnos suoritetaan kaavan (7) mukaisesti. Työssä käytetyn (114)-heijastuksen tapauksessa tämä tarkoittaa seuraavaa: pystyakseli skaalataan vakiolla 4 ja vaaka-akseli vakiolla 2. Käänteishilakarttojen vaaka- ja pystyakselien yksiköt ovat [\AA^{-1}], eli reaaliavaruuden yksikön käänteisluku ja intensiteetti on esitetty suhteellisenä intensiteettinä, yksikkönä [dB].

Kuvasta 12 nähdään, että molemmilla näytteillä on kaksi maksimia, joista yksi on seuraus paksusta GaN-kerroksesta, ja toinen sen päällä olevasta ohuesta InGaN- tai AlGaN-kerroksesta. Molempien näytteiden suurin maksimi on kohdassa $(H_{\parallel}, H_{\perp}) \approx (0.632, 0.768)$. Suurin maksimi on seuraus paksusta GaN-kerroksesta, sillä intensiteetti on verrannollinen materiaalin paksuuteen. Maksimin perusteella, voidaan laskea GaN:n hilavakiot $a = 2/0.632 = 3.165 \text{ \AA}$ ja $c = 4/0.768 = 5.208 \text{ \AA}$.

Kuvassa 12a nähdään myös InGaN-kalvon aiheuttama diffraktiomaksimi. Maksimi on GaN:n maksimin alapuolella, samalla H_{\parallel} -arvolla. Molemmilla kerroksilla on siis yhtä suuret pintaa kohtisuorassa olevat hilavakiot, joten rakenne on täysin jännittynyt. Sama pätee kuvan 12b näytteelle sillä eroavaisuudella, että päällimmäinen kerros on AlGaN:ä, joten sen maksimi sijoittuu käänteishilakartassa GaN:n maksimin



(a) Näyte S1



(b) Näyte S2

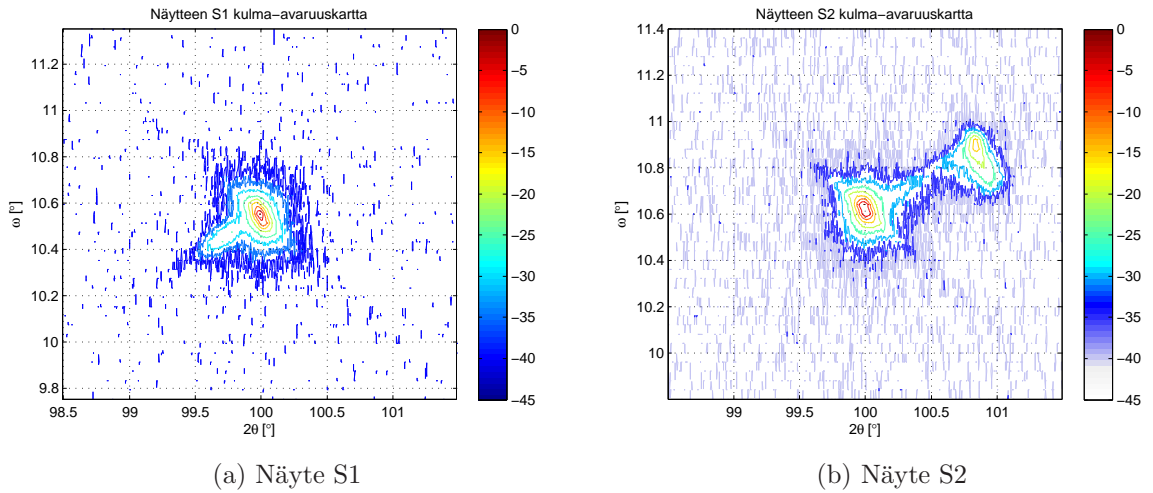
Kuva 12: Näytteistä S1 ja S2 mitatut käänteishilakartat. Kaikissa näytteissä maksimit ovat samassa kohdassa H_{\parallel} -suunnassa, jolloin eri kerroksilla on samat asuuntaiset hilavakiot. Intensiteetti on ilmaistu desibeleissä, suhteessa suurimpaan maksimiin.

yläpuolelle. Ohuempien kerrosten c -hilavakiot ovat siis InGaN:lle GaN:ä suuremmat ja AlGaN:lle GaN:ä pienemmät, kuten sopii odottaakin.

Hilavakioiden ja jännityksien lisäksi voidaan hilakarttojen avulla suorittaa maksimien muotoihin liittyviä analyysejä. Kuvan 12a InGaN-maksimi on levinnyt käänteishilakartan pystysuunnassa, mikä viittaa äärelliseen paksuuteen kyseisessä suunnassa, eli pintaa kohtisuorassa olevassa suunnassa [34, 42]. Sama pätee näytteelle S2, kuten kuvasta 12b voidaan todeta. Toisin sanoen, ohuen kerroksen diffraktiomaksimi leviää kerroksen kasvusuuntaa vastaavassa käänteishilakartan suunnassa. Molempien näytteiden GaN-maksimit ja näytteen S2 AlGaN-maksimi ovat vinos-

ti levinneet negatiivisella kulmakertoimella. Tämä on merkki siitä, että kerrokset ovat mosaiikkisia [34]. Näytteen S1 InGaN-kerros on edellisen analyysin perusteella muita kerroksia vähemmän mosaiikkinen.

Kuvassa 13 on näytteiden S1 ja S2 kulma-avaruuskartat. Kartat sisältävät täsmälleen saman informaation kuin käänteishilakartat, mutta se on esitetty kulmien ω ja 2θ avulla. Kulma-avaruuskartta on siis suora graafinen esitys kaksidimensioisesta diffraktiomittauksesta. Kuvasta nähdään, että edellä tehdyt päätelmät eivät ole yhtä helposti luettavissa kulma-avaruuskartasta kuin käänteishilakartasta. Käänteishilakartta saadaan kulma-avaruuskartasta geometrisella muunnoksella. Työn käänteishilamittaukset on piirretty liitteessä C olevan tietokoneohjelman avulla.

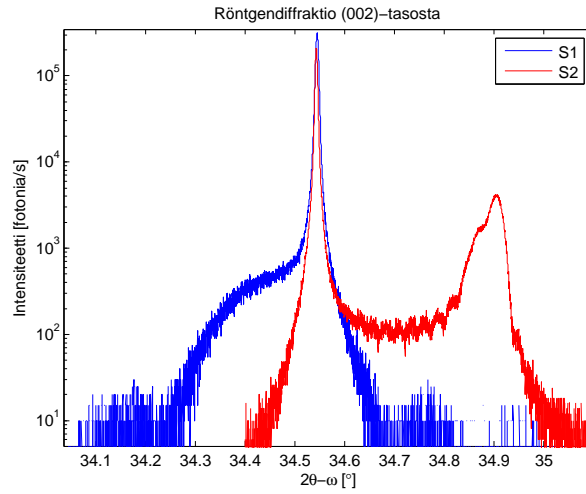


Kuva 13: Näytteistä S1 ja S2 mitatut kulma-avaruuskartat. Intensiteetti on ilmaistu desibeleissä, suhteessa suurimpaan maksimiin.

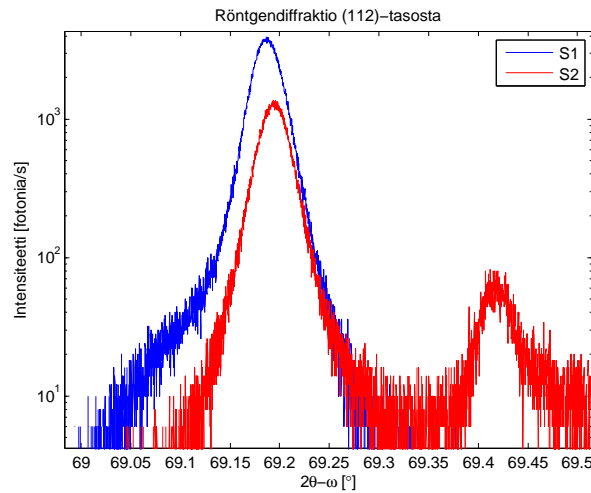
Kuten aiemmin todettiin, käänteishilakartat mitattiin pienemmällä resoluutiolla kuin on mahdollista, joten hilakarttoja kannattaa hyödyntää lähinnä yleiskuvan muodostamiseksi. Tarkat hilavakiot laskettiin korkealla resoluutiolla mitattujen yksittäisten mittausten perusteella. Näytteiden S1 ja S2 $2\theta - \omega$ -mittaukset on esitetty kuvassa 14. Kuvassa 14a nähdään diffraktiokäyrä (002)-tasosta ja kuvassa 14b diffraktiokäyrä (112)-tasosta. Vaaka-akselin muuttujana on $2\theta - \omega$ ja pystyakselilla on logaritminen intensiteetti.

Molempien näytteiden korkeimmat maksimit vastaavat GaN-kerrosta, kuten oli myös käänteishilakartoille. Maksimien paikkojen perusteella voidaan laskea GaN:n hilavakiot a ja c , osan 5.4 mukaisesti. Kuvasta 14 nähdään myös InGaN- ja AlGaN-kerrosten vaikutus. AlGaN-kerros näkyy molemmissa mittauksissa GaN-kerroksen maksimien oikealla puolella erillisenä huippuna. InGaN-kerroksen diffraktiomaksimi jää molemmissa mittauksissa osittain GaN:n maksimin alle. Kuvassa 14a nähdään myös selvästi näytteen S2 AlGaN-kerroksen äärellisen paksuuden aiheuttama oskilointi.

Vertaamalla käänteishilakarttojen ja $2\theta - \omega$ -mittausten sisältämää informaation



(a) (002)



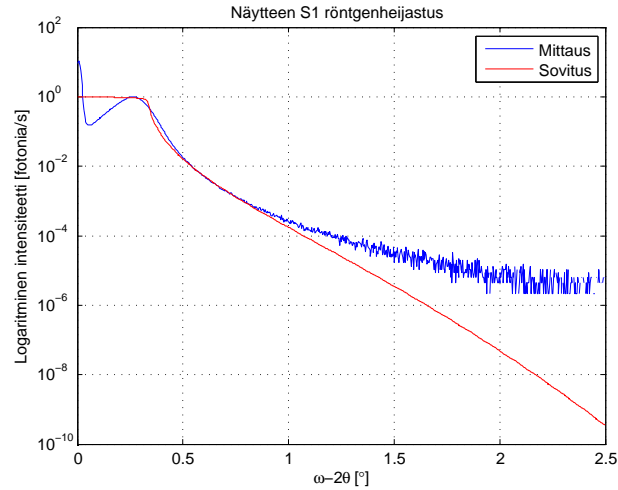
(b) (112)

Kuva 14: Näytteistä S1 ja S2 mitatut (002)- ja (112)-diffraktiokäyrät. Symmetrisen ja epäsymmetrisen diffraktion maksimien perusteella voidaan laskea GaN:n hilavälikot a ja c .

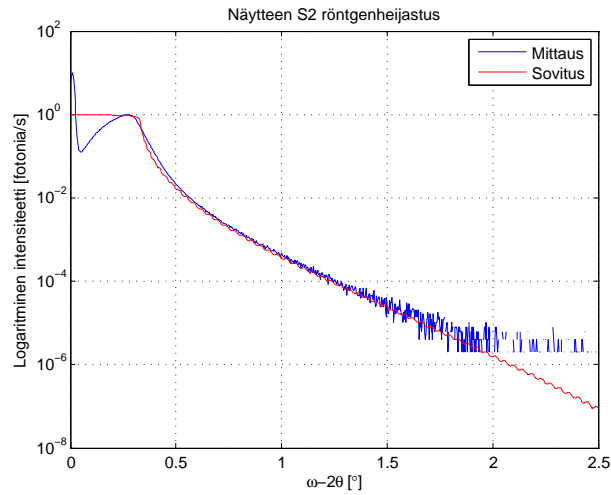
määrää voidaan todeta, että käänneishilakartat sisältävät runsaammin tietoa ja ovat helpommin luettavissa. Tästä syystä $2\theta - \omega$ -mittauksia käytetään lähes pelkästään näytteen ominaisuuksien tarkempaan määrittämiseen, joten niiden diffraktiokäyriä ei tulla jatkossa esittämään.

Röntgenheijastusmittausten tulokset näytteille S1 ja S2 on esitetty kuvassa 15. Käyriin sovitettiin simulaatio-ohjelman avulla teoreettisesti lasketut heijastuskäyrät. Kuvasta 15a nähdään, että sovitus on näytteen S1 tapauksessa huono ja kuvasta 15b nähdään, että sovitus on näytteelle S2 hieman parempi. Mittausdata ei sisällä lainkaan ohuelle kalvolle tyypillistä oskilloivaa kuviota, joten kumpikaan mittaus ei anna lisäinformaatiota näytteestä. Kalvojen paksuudet ovat valmistusparamet-

rien perusteella näytteelle S1 50 nm ja näytteelle S2 100 nm. Tämä tarkoittaa sitä, että oskillaation periodin tulisi paksuuden takia olla hyvin pieni, jolloin se saattaa hukkaa mittauslaitteiston aiheuttaman huippujen leviämisen alle. Lisäksi pienen kompositio- ja sitä myötä pienen massatiheyseron takia huippujen korkeudet pienentyvät entisestään.



(a) Näyte S1



(b) Näyte S2

Kuva 15: Näytteistä S1 ja S2 mitatut röntgenheijastuskäyrät. Mitattuun dataan on sovitettu teoreettinen röntgenheijastuskäyrä.

Taulukkoon 2 on koottu näytteiden S1 ja S2 mittaustulokset. Tulokset laskettiin mitausdatasta osassa 5.4 selostetulla tavalla. Molemmille näytteille laskettiin hilavakiot ja kompositiot sekä $2\theta - \omega$ -mittauksista, että käänteishilakartoista. Hilavakioiden avulla laskettiin indium- ja alumiinipitoisuudet. Laskuissa tulee ottaa huomioon, että rakenne on täysin jännittynyt, jolloin InN:n ja AlN:n jännittyneet hilavakiot

lasketaan kaavan (24) avulla. Kaavassa käytettiin lähteessä [22] raportoituja elastisuusvakioiden arvoja. Ohuiden kalvojen kompositiot selvitettiin myös simuloimalla diffraktiota X’pert Epitaxy-ohjelman avulla. Taulukosta nähdään, että yksittäisten mittausten ja hilakarttojen antamissa tuloksissa on jonkin verran hajontaa. Eroavaisuudet johtunevat siitä, että mittaustarkkuus on käänteishilakartalle huonompi. Lisäksi yksittäisten mittausten diffraktiokäyriin sovitettiin Gaussiset käyrät, joiden avulla huippujen paikat laskettiin. Kaikki menetelmät antavat kuitenkin lähes samat kompositiot.

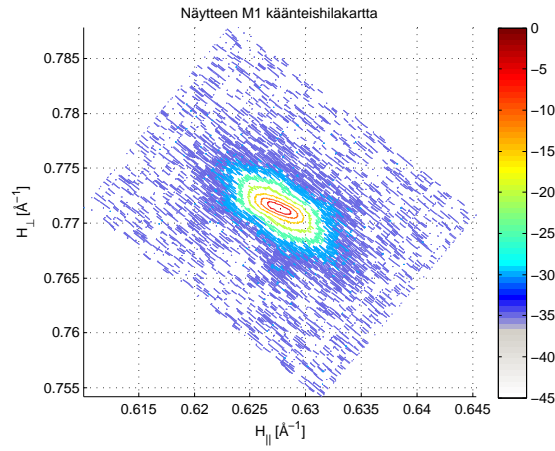
Taulukko 2: Mittaustulokset näytteille S1 ja S2.

	S1			S2		
	$2\theta - \omega$	RSM	Simulointi	$2\theta - \omega$	RSM	Simulointi
a_{GaN} [Å]	3.1835	3.209		3.1830	3.171	
c_{GaN} [Å]	5.1885	5.162		5.1888	5.203	
c_{InGaN} [Å]	5.2084	5.179				
c_{AlGaN} [Å]				5.1366	5.151	
x_{In} [%]	1.9739	1.700	2.5			
x_{Al} [%]				18.8521	18.600	19.0

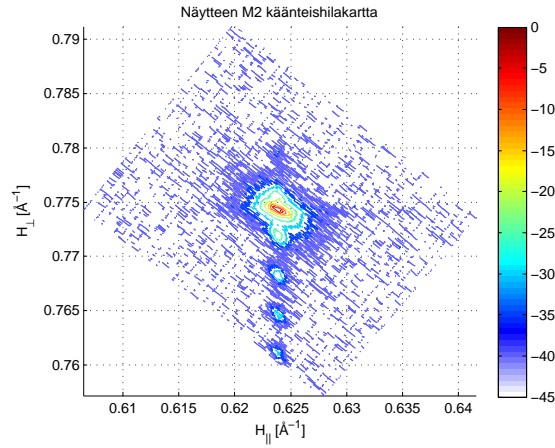
6.2 Superhilanäytteet

Työssä tutkittiin kolmea eri superhilanäytettä. Näyte M1 koostui paksun GaN-kerroksen päälle valmistetusta InGaN-kvanttikaivosta ja näyte M2 paksun GaN-kerroksen päälle valmistetusta viiden InGaN-kvanttikaivon superhilasta. Näyte M3 koostui paksun GaN-kerroksen päälle valmistetusta kolmenkymmenen GaN/AlGaN-kvanttikaivon superhilasta.

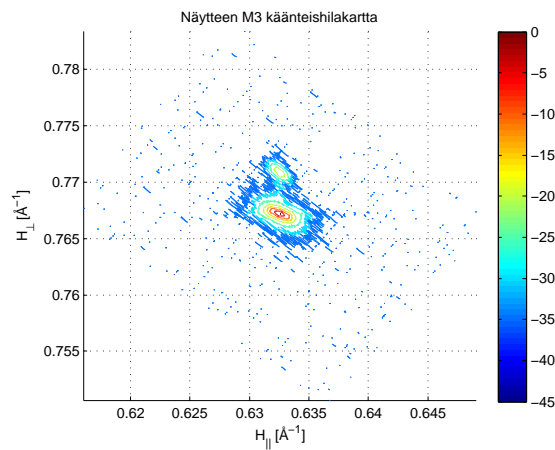
Kuvassa 16 on esitetty superhilanäytteistä mitatut käänteishilakartat. Kuvasta nähdään, että myös superhilanäytteiden kaikki diffraktiomaksimit sijaitsevat samalla vaaka-akselin arvolla, joten superhilarakenteet ovat täysin jännittyneet. Toisin sanoen, kaikille näytteille pätee, että koko rakenteella on sama hilavakio a ja hilavakio on yhtä kuin paksun GaN-kerroksen hilavakio a .



(a) Näyte M1



(b) Näyte M2



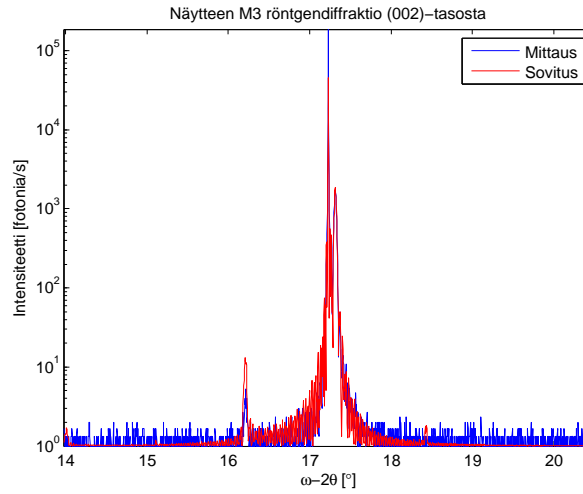
(c) Näyte M3

Kuva 16: Näytteistä M1, M2 ja M3 mitatut käänteishilakartat. Kaikissa näytteissä maksimit ovat samassa kohdassa $H_{||}$ -suunnassa, jolloin eri kerroksilla on samat a-suuntaiset hilavakiot. Intensiteetti on ilmaistu desibeleissä, suhteessa suurimpaan maksimiin.

Kuvassa 16a on näytteen M1 käänteishilakartta. Suurin maksimi vastaa jälleen paksua GaN-kerrosta. Maksimi on levinnyt vinosti, mikä viittaa GaN-kerroksen mosaiikkisuuteen. Näytteen S1 tavoin näytteessä M1 on GaN:n lisäksi vain yksi kerros InGaN:ä. Nyt on kuitenkin huomattava, että päämaksimin alapuolella oleva pienempi maksimi ei ole suoraan InGaN:ä vastaava maksimi, vaan nollannen asteen satelliittihiippu. InGaN-kerros on liian ohut ($t \approx 5$ nm), että se aiheuttaisi näkyvän diffraktiohiipun. Ohut InGaN-kerros aiheuttaa vaihe-eron alemmasta ja päällimmäisestä GaN-kerroksesta sironneen säteilyn välille. Tietyillä periodisilla tulokulmilla säteilyn InGaN-kerroksessa kulkema matka on aallonpituuden monikerta, jolloin interferenssi on konstruktivista ja käänteishilakartassa on maksimi. Näytteen M1 superhila koostuu yhdestä kvanttikaivosta, joten superhilan rakenne ei oikeastaan ole periodinen. Tämä näkyy myös näytteen käänteishilakartassa, sillä vain nollannen asteen diffraktiomaksimi on vahvistavan periodisuuden puutteen takia nähtävissä. Myös paksun GaN-kerroksen heikompi kiteenlaatu vaikuttaa sironneeseen intensiteettiin.

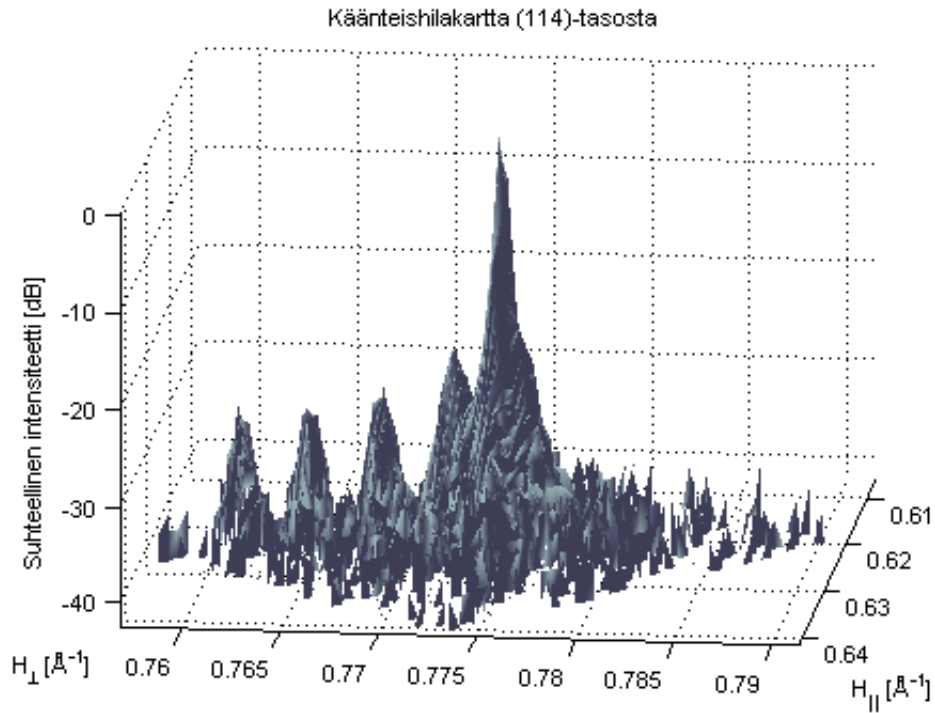
Kuvassa 16b on näytteen M2 käänteishilakartta. Vertaamalla kuvien 16a ja 16b GaN-kerrosten diffraktiomaksimien muotoja voidaan todeta, että näytteen M2 kiteenlaatu on näytteen M1 kiteenlaatu parempi. Tämän perusteella voidaan olettaa, että myös satelliittihiippujen intensiteetit olisivat näytteelle M2 korkeampia. GaN-kerrosta vastaavan suurimman diffraktiomaksimin alapuolella on jälleen nollannen asteen satelliittihiippu. Nollannen asteen maksimin alapuolella on lisäksi nähtävissä satelliittihiiput SL_{-1} - SL_{-3} . Useampi hiippu olisi luultavasti ollut nähtävissä, mutta kuten kuvasta 16b nähdään loppuu mittausalue kesken. Nollannen asteen satelliittihiipun yläpuolella on nähtävissä ainakin yksi positiivisesti indeksoitu satelliittihiippu. Ensimmäisen asteen satelliittihiippu jää osittain GaN-maksimin alle, mutta nähdään selvästi, sillä se venyttää GaN-maksimia pystysuunnassa. Vahvat satelliittihiiput viittaavat siihen, että rakenteen periodi on säännöllinen, eli kaivojen ja vallien paksuudet pysyvät vakioina rakenteen korkeuden funktiona.

Kuvassa 16c on näytteen M3 käänteishilakartta. GaN-kerrosta vastaavan suurimman diffraktiomaksimin muoto viittaa näytteen M2 tavoin lievään mosaiikkisuuteen, mutta kuitenkin parempaan kiteenlaatuun kuin näytteellä M1. Näytteen rakenne koostuu kolmestakymmenestä AlGaIn-vallista ja GaN-kaivosta. Taulukon 1 perusteella AlN:n hilavakio c on GaN:n hilavakiota pienempi, joten sopisi odottaa, että myös AlGaIn:n hilavakio on GaN:n hilavakiota pienempi. Kuvan 16c toinen diffraktiomaksimi on GaN-maksimin yläpuolella, eli pienemmällä hilavakiolla kuin GaN. Kyseessä on AlGaIn/GaN superhilan nollannen asteen satelliittihiippu. Koska superhila koostuu kolmestakymmenestä periodista voisi olettaa, että näytteen M2 tavoin satelliittihiippuja olisi nähtävissä enemmän kuin yksi. Näytteen M3 periodi on noin 4 nm, mikä vastaa käänteishilakartassa $\Delta q_z \approx 0.025$ [\AA^{-1}]. Kuvaa 16c tutkimalla nähdään, että seuraava satelliittihiippu ei mahdu mittausalueeseen. Asian varmistamiseksi mitattiin näytteestä M3 laaja $\omega-2\theta$ -mittaus, jossa näkyy satelliittihiippu SL_{-1} . Mittauksen diffraktiokäyrä on esitetty kuvassa 17. Kuvasta nähdään, että satelliittihiippu SL_{-1} on kaukana GaN:n huipusta SL_0 . Mittaukseen sovitettiin simulaatio-ohjelman avulla diffraktiokäyrä, joka korreloi mittausdatan kanssa vahvasti.



Kuva 17: Laaja $\omega - 2\theta$ -mittaus näytteestä M3. Kuvassa nähdään GaN-huippu, sen viereinen nollannen asteen satelliittihuippu SL_0 sekä ensimmäisen asteen satelliittihuippu SL_{-1} . Kuvassa on myös simulointi-ohjelman avulla sovitettu diffraktiokäyrä.

Kuvassa 18 on näytteen M2 kolmiulotteinen käänneishilakartta.

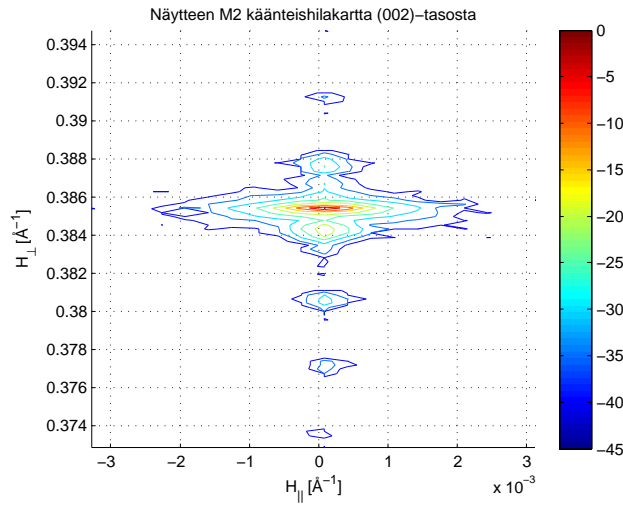


Kuva 18: Kolmiulotteinen esitys näytteen M2 käänneishilakartasta. Kuvan pystyakselilla on logaritminen intensiteetti.

Kartan vaaka-akselien muuttujat ovat käänneishilavektorin komponentit H_{\parallel} ja H_{\perp} . Pystyakselilla on suhteellinen intensiteetti ilmaistuna desibeleissä. Kuvasta nähdään

maksimien muodot helpommin kuin kaksidimensioisesta esityksestä. Numeeriset arvot ovat kuitenkin helpommin luettavissa kaksidimensioisesta esityksestä.

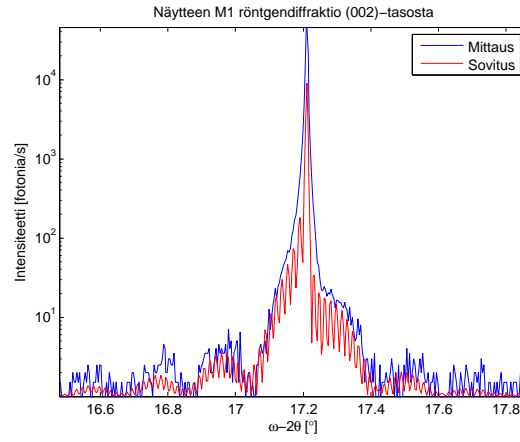
Kaikista näytteistä mitattiin myös käänteishilakartat (002)-tasosta. Kuvassa 19 on esimerkin vuoksi esitetty näytteen M2 käänteishilakartta kyseisestä diffraktiotasosta. Kuvasta nähdään, että kaikki maksimit sijaitsevat mittaustarkkuuden puitteissa vaaka-akselin arvolla $H_{\parallel} \approx 0$. Tämä tarkoittaa sitä, että kaikkien kerrosten (002)-tasot ovat samansuuntaisia. Muiden näytteiden vastaavia käänteishilakarttoja ei tulla esittämään. Tyydytään toteamaan, että sama pätee myös muille näytteille.



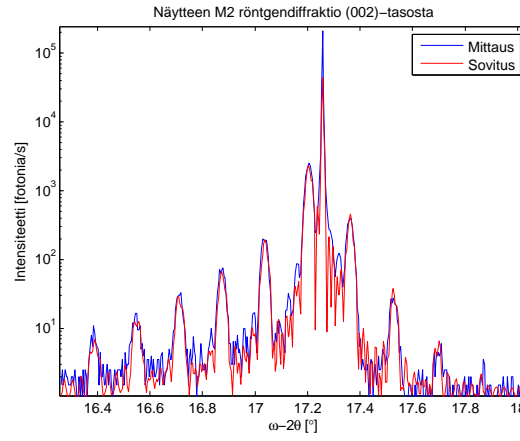
Kuva 19: Näytteen M2 käänteishilakartta (002)-tasosta. Kuvasta nähdään, että kaikki kerrokset ovat kasvaneet yhdensuuntaisesti.

Kuvassa 20 on esitetty (002)-tason $\omega - 2\theta$ -diffraktiomittausten tulokset näytteille M1, M2 ja M3. Korkeimman GaN-maksimin lisäksi kuvassa on nähtävissä superhilarakenteista aiheutuvat oskillaatiot. Mittausdataan sovitettiin simulaatio-ohjelman avulla teoreettiset diffraktiokäyrät. Sovitetut käyrät vastaavat mitattuja käyriä varsin hyvin.

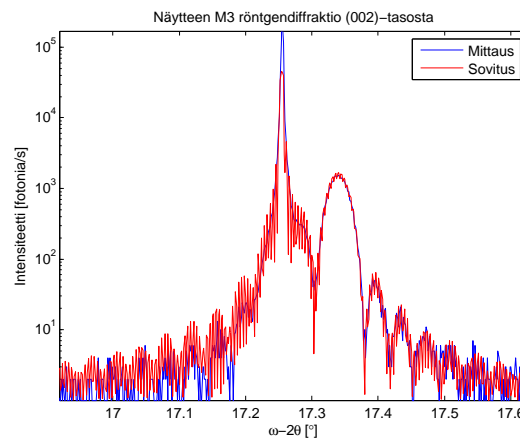
Kuvassa 20a on näytteen M1 diffraktiokäyrä. Superhilarakennetta vastaavat satelliittihuiput $SL_{-3} - SL_2$ ovat selvästi näkyvissä. SL_0 on osittain GaN-huipun alla, sen vasemmalla puolella. Sama pätee huipulle SL_1 , paitsi että huippu on sijoittunut GaN-huipun oikealle puolelle. Satelliittihuippujen välimatkat ovat yhteydessä superhilarakenteen periodin pituuteen, eli huippujen avulla voidaan laskea periodin keskiarvo. Satelliittihuippua SL_0 vastaavan kulman avulla saadaan laskettua superhilarakenteen keskimääräinen hilavakio \bar{c} . Kyseisen kulman määrittäminen on kuitenkin hankalaa, sillä huippu on osittain GaN-kerroksen huipun alla. Tarkemman lukuarvon määrittämiseksi tulisi dataan sovittaa kaksi osittain päällekkäin olevaa Gaussista käyrää. Lisäksi on huomioitava, että vaikka kyseessä on symmetrinen heijastus ei relaatio $\omega = \theta$ välttämättä ole voimassa. Tämän takia, nollannen asteen huipun paikka määriteltiin $2\theta - \omega$ -mittauksen avulla. Tilanne on siis analoginen GaN:n hilavakioiden mittaamisen kanssa.



(a) Näyte M1



(b) Näyte M2



(c) Näyte M3

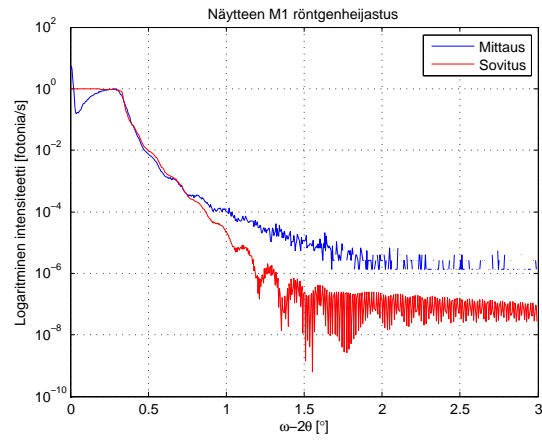
Kuva 20: Näytteistä M1, M2 ja M3 mitatut (002)-tason diffraktiokäyrät. Jokaisen näytteen suurin maksimi vastaa GaN:ä ja satelliittihuiput superhilarakennetta. Satelliittihuippujen välimatkat ovat yhteydessä superhilarakennan periodiin.

Kuvassa 20b on näytteen M2 diffraktiokäyrä. Nollannen asteen satelliittihuippu näkyy nyt itsenäisenä huippuna GaN-huipun vasemmalla puolella. Näytteessä M1 GaN-huippu peitti osittain alleen huipun SL_0 . Tämä johtunee siitä, että kuten käänteishilakarttojen avulla todettiin, näyte M1 on muita näytteitä huomattavasti mosaiikkisempi, jolloin se sirottaa säteilyä laajemmalle alueelle. Kuvassa 20b nähdään selkeät maksimit $SL_{-5} - SL_3$. Tarkastelemalla huippujen SL_0 ja SL_{-1} väliä nähdään, että kahden satelliittihuipun välissä on kolme pienempää huippua. Kuten aiemmin todettiin, pienempien huippujen lukumäärän pitäisi olla yhtä kuin periodin toiston lukumäärä vähennettynä kahdella. Näytteelle M2 kaivoja on viisi kappaletta, joten pienempiä huippuja tulisi olla kolme, kuten kuvassa myös on.

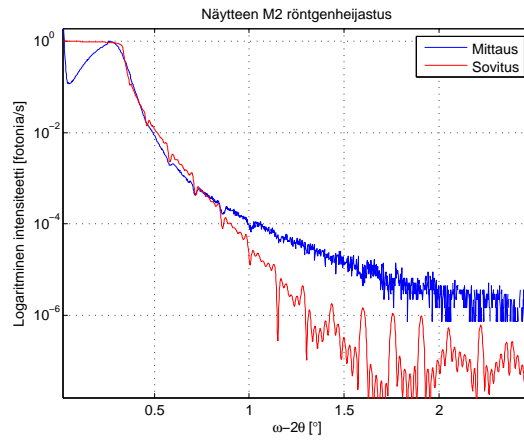
Kuvassa 20c on näytteen M3 diffraktiokäyrä. Nollannen asteen satelliittihuippu on tällä kertaa GaN-huipun oikealla puolella, sillä kyseessä on AlGaIn/GaN superhila. On siis huomattava, että indiumpohjaisten superhilarakenteiden SL_0 -huiput ovat GaN-huippua pienemmällä ja alumiinipohjaiset huput GaN-huippua suuremmilla kulma-arvoilla. Oskilloivat huiput muistuttavat satelliittihuippuja, mutta ovatkin satelliittihuippujen välissä olevia pienempiä huippuja. Toisin sanoen, niitä pitäisi olla $30 - 2 = 28$ kpl jokaisen satelliittihuipun välissä. Superhilan periodin pienuuden takia seuraava satelliittihuippu ei mahdu mitta-alueeseen. Tilanne käsiteltiin jo aiemmin ja satelliittihuippu SL_{-1} on nähtävissä kuvassa 17.

Kuvassa 21 on esitetty röntgenheijastusmittauksien tulokset. Kohinataso tulee mitauksissa vastaan, kun suhteellinen intensiteetti lähenee arvoa 10^{-6} . Mittausdataan sovitettiin heijastuskäyrät liitteen B ohjelman avulla. Simuloinnissa oletettiin vallien ja kaivojen paksuuksien sekä moniyhdisteiden kompositioiden pysyvän vakiona. Lisäksi oletettiin myös vallien ja kaivojen karheuksien olevan vakiot. Simuloinnin tarkoituksena oli määrittää kaivojen ja vallien paksuudet. Ohuet kalvot, joilla on eri massatiheydet ja paksuudet tuottavat periodisesti oskilloivan röntgenheijastuskäyrän. Toisin sanoen, massatiheydet ja paksuudet määräävät huippujen paikat. Työssä tutkittavien näytteiden massatiheydet ovat GaN:lle vakiot ja moniyhdisteissä kompositiopiippu-vaikut. Pieni komposition vaihtelu vaikuttaa lähinnä huipun korkeuteen ja muotoon, joten järkevällä komposition alkuarvauksella saadaan dataan sovitettua käyrä vaihtelemalla kalvojen paksuuksia.

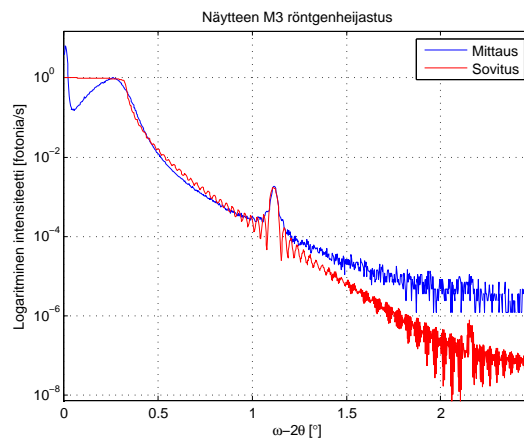
Kuvassa 21a on näytteen M1 röntgenheijastuskäyrä. Mittaus sisältää näytteiden S1 ja S2 röntgenheijastusmittauksia runsaammin informaatiota, oskillaatioiden muodossa. Sovitettu käyrä vastaa mittausta paremmin pienillä kulman arvoilla. Suhteellisen intensiteetin laskiessa lähelle arvoa 10^{-4} alkaa sovitettu ja mitattu käyrä erota toisistaan merkittävästi. Eroavaisuudelle on monia mahdollisia syitä. Näyte on luultavasti pinnan suuntaisesti kulkiessa epähomogeeninen, jolloin massatiheys vaihtelee paikan funktiona. Mittauksessa tämä tarkoittaa sitä, että erittäin pienillä kulmilla säteilyä heijastaa suurempi pinta-ala kuin suuremmilla kulmilla, jolloin epähomogeenisuus saattaa aiheuttaa epäideaalisuutta. Lisäksi GaN on materiaalina makroskooppisesti aaltoilevaa, eli pinnan muoto vaihtelee, jolloin sironnut intensiteetti on funktio pinta-alasta. Lisäksi pätee, että säteilyn tunkeutumisvyvyys kasvaa tulokulman funktiona, jolloin suuremmilla kulmilla yhä useampi kerros heijastaa säteilyä. Mikäli oletus siitä, että kaikki kaivot ja vallit ovat identtisiä ei päde,



(a) Näyte M1



(b) Näyte M2



(c) Näyte M3

Kuva 21: Näytteistä M1, M2 ja M3 mitatut röntgenheijastuskäyrät. Mittausdataan on sovitettu teoreettiset röntgenheijastuskäyrät.

voi virheellinen oletus näkyä virheenä röntgenheijastuskäyrän suuremmilla kulmilla. Viimeisenä epäideaalisuutena voidaan pitää simuloinnissa käytettävää Nevot-Croce karheusapproksimaatiota, joka saattaa aiheuttaa virhettä suuremmilla kulmilla [43].

Verhokäyrän muoto ei kuitenkaan oleellisesti liity kalvojen paksuuksien simulointiin. Kuvasta 21a nähdään, että ensimmäiset viisi huippua osuvat samoille tulokulman arvoille sekä mittaukselle että simulaatiolle. Voidaan siis olettaa, että simuloinnin avulla saadut paksuudet pitävät paikkansa huolimatta siitä, että verhokäyrien muodot eroavat.

Kuvassa 21b on näytteen M2 röntgenheijastuskäyrä sekä siihen sovitettu simulaatiotulos. Niin kuin kaikille edellisille näytteille, myös näytteen M2 verhokäyrä erkanee simulaatiokäyrästä kun intensiteetti on pudonnut lähelle arvoa 10^{-4} . Syy tähän löytyy edellä mainituista epäideaalisuuksista. Myös näytteelle M2 nähdään, että viisi enimmäistä maksimia osuvat samoille tulokulman arvoille. Toisin sanoen, näytteelle M2 pätee samat asiat kuin näytteelle M1. Mainitaan vielä, että viiden periodinsa ansiosta näytteen M2 röntgenheijastuskäyrän maksimit ovat näytteen M1 maksimeja terävämmät.

Kuvassa 21c on näytteen M2 röntgenheijastuskäyrä sekä siihen sovitettu simulaatiotulos. Näytteelle M3 pätee samat pohdinnat kuten edellisille näytteille, eli verhokäyrien eroista huolimatta voidaan paksuudet olettaa oikeiksi. Mielenkiintoista kuvassa on se, että vaikka periodien lukumäärä on suuri, näkyy mittauksessa vain yksi maksimi. Näytteen M3 erikoisuutena on, että kaivon ja vallin paksuudet ovat samat, eli noin 2 nm. Tämä tarkoittaa sitä, että mittausdata sisältää vain yhden periodisuuden. Tilanne poikkeaa muiden näytteiden käyristä, sillä ne koostuivat kahden periodisen funktion summasta. Lisäksi näytteen M3 periodi on niin pieni, että maksimit ovat kaukana toisistaan. Tilanne oli samankaltainen myös näytteen M3 diffraktiokäyriille ja käänteishilakartoille.

Taulukossa 3 on yhteenveto tuloksista. Taulukon 3 ensimmäiset kaksi riviä sisältävät GaN:n hilavakioiden arvot. Hilavakiot laskettiin $2\theta - \omega$ -mittauksien ja käänteishilakarttojen perusteella. Superhilan keskimääräinen kohtisuora hilavakio \bar{c} laskettiin niin ikään kahden eri mittauksen avulla. Neljännellä rivillä oleva superhilan periodi Λ laskettiin (002)-tasojen ω -mittausten avulla, sekä mahdollisuuksien mukaan myös käänteishilakarttojen avulla. Kaivojen ja vallien paksuudet määriteltiin röntgenheijastusmittausten ja simulointien avulla. Edellisten suureiden avulla laskettiin hilavakiot c_{InGaN} ja c_{AlGaIn} , hyödyntäen elastisuusvakioita. Indium- ja alumiinipitoisuudet x_{In} ja x_{Al} laskettiin Vegardin lain avulla.

Taulukosta 3 nähdään, että yksittäisten mittausten ja käänteishilakarttojen avulla saadut hilavakiot eroavat hieman toisistaan. Tämä johtuu käänteishilakarttojen pienemmästä resoluutiosta. Kaivojen ja vallien yhteenlaskettu paksuus on yhtä kuin periodin paksuus. On huomattava, että taulukon 3 periodit ja kaivojen sekä vallien paksuudet ovat peräisin eri mittauksista, joten niiden vertaaminen antaa kuvan tulosten luotettavuudesta. Näytteelle M1 pätee, että laskettu periodi poikkeaa kaivon ja vallin yhteenlasketusta paksuudesta enemmän kuin muille näytteille. Ero johtuu siitä, että näyte koostuu vain yhdestä kaivosta, jolloin rakenne ei ole periodinen.

Taulukko 3: Mittaustulokset näytteille M1, M2 ja M3.

	M1		M2		M3	
	$2\theta - \omega$	RSM	$2\theta - \omega$	RSM	$2\theta - \omega$	RSM
a_{GaN} [Å]	3.1830	3.1862	3.1829	3.2056	3.1829	3.1621
c_{GaN} [Å]	5.1890	5.1854	5.1892	5.1660	5.1891	5.2138
\bar{c} [Å]	5.2231	5.2233	5.2083	5.1820	5.1644	5.1887
Λ [nm]	24.0318		28.0161	27.5275	4.0850	
t_{kaivo} [nm]	5.0		4.2		2.1	
t_{valli} [nm]	22.0		24.0		2.1	
c_{InGaN} [Å]	5.3733		5.3174			
c_{AlGaN} [Å]					5.1397	
x_{In} [%]	18.3		12.7			
x_{Al} [%]					17.8	

Tämän takia diffraktiokäyrät ja käänteishilakartat sisälsivät vähemmän informaatiota. Muiden näytteiden periodi vastaa yksittäisten paksuuksien summaa huomattavasti paremmin. Periodin määrittäminen käänteishilakartan avulla oli mahdollista vain näytteelle M2. Näytteen M1 periodisuus todettiin olemattomaksi, jolloin myös tarvittava määrä satelliittihuippuja puuttui käänteishilakartasta. Näytteen M3 periodisuus oli erittäin hyvä, mutta liian pieni, että satelliittihuiput mahtuisivat käänteishilakarttaan.

Taulukossa 4 on röntgendiffraktiosimuloinnin tulokset. Simuloitavat parametrit olivat kaivojen ja vallien paksuudet sekä indium- ja alumiinipitoisuudet. Periodin paksuus on kaivojen ja vallien yhteenlaskettu paksuus, eikä siis erikseen määritelty arvo.

Taulukko 4: Simulointitulokset näytteille M1, M2 ja M3.

	M1	M2	M3
t_{kaivo} [nm]	4.4	4.3	2.0
t_{valli} [nm]	22.0	24.0	2.0
Λ [nm]	26.4	28.3	4.0
x_{In} [%]	10.0	13.0	
x_{Al} [%]			19.0

Vertaamalla taulukkojen 3 ja 4 tuloksia nähdään, että simuloitut ja mitatut paksuudet sekä kompositiot ovat lähes samat näytteille M2 ja M3. Paksuudet eroavat maksimissaan 0.1 nm, ja kompositiot 1.2 %. Kompositioita vertaillaessa on huomautettava, että simulointitulos ei ole kovinkaan herkkä 1 % kompositiovaihtelulle, joten näytteiden M2 ja M3 tuloksia voidaan pitää erittäin hyvinä. Näytteelle M1 mitatut ja simuloitut arvot poikkeavat toisistaan huomattavasti enemmän. Kompositioi-

den ero on 8 %, joten tuloksia ei voida pitää luotettavina. Näytteen M1 ongelmana on, että se on kidelaadultaan muita näytteitä huonompi ja sisältää vain noin 4 nm GaN:stä poikkeavaa materiaalia. Tämän takia luotettavien tulosten kerääminen on vaikeaa.

Edellisten tulosten perusteella voidaan päätellä, että työssä kuvatut röntgendiffraktio- ja heijastusmittaukset soveltuvat superhilarakenteiden karakterisointiin oikein hyvin. Mittausten onnistuminen edellyttää, että mittaus sisältää tarpeeksi informaatiota periodisesta rakenteesta. Mikäli periodien lukumäärä on pieni, tai periodin pituus vaihteleva ei työssä kuvattujen menetelmien avulla saada luotettavia tuloksia.

7 Yhteenveto

Työssä esitettiin menetelmä superhilarakenteen karakterisoimiseksi. Superhilarakarakterisointi koostuu eri kerrosten hilavakioiden, paksuuksien ja moniyhdisteiden kompositioiden määrittämisestä. Työn menetelmä perustuu röntgenheijastus- ja röntgendiffraktiomittausten yhdistämiseen kokonaisvaltaisen karakterisoinnin saavuttamiseksi.

Toisessa kappaleessa esiteltiin työn kannalta välttämätön osa kideteoriasta ja superhilarakarakterisoinnin ominaisuuksista. Kolmannessa kappaleessa perehdyttiin röntgendiffraktion ja neljännessä kappaleessa röntgenheijastuksen teoriaan. Mittauslaitteisto ja mittausmenetelmät esiteltiin kappaleessa viisi. Kuudennessa kappaleessa esiteltiin mittaus tulokset.

Näytteistä saatiin röntgendiffraktiomittausten avulla laskettua substraattimateriaalin hilavakiot, periodin paksuus ja keskimääräinen pintaa kohtisuorassa oleva hilavakio. Mittaamalla käänteishilakartat selvitettiin rakenteen jännitystilat. Mikäli rakenne on täysin jännittynyt, on kaikilla kerroksilla yhtä suuret pinnan suuntaiset hilavakiot. Yksittäisten kerrosten hilavakioiden ja kompositioiden määrittämiseksi tulee niiden paksuudet olla tunnetut. Paksuudet määritettiin röntgenheijastusmittausten avulla, sovittamalla röntgenheijastuskäyrään simuloitu käyrä. Sopivan simulointiohjelman puuttuessa, työtä varten kirjoitettiin röntgenheijastusta simuloiva tietokoneohjelma. Kun substraatin hilavakiot, superhilarakarakterisointi, keskimääräinen pintaa kohtisuorassa oleva hilavakio ja yksittäiset paksuudet ovat tunnetut, voidaan niiden perusteella laskea hilavakiot ja kompositiot kaikille kerroksille. Tällöin kaikki karakterisointiin vaadittavat suureet ovat tunnetut. Menetelmän etuna on, että se perustuu yksinomaan röntgensäteiden käyttöön, jolloin mitattavat näytteet pysyvät vahingoittumattomina. Lisäksi periodin paksuus saadaan määritettyä usean eri mittauksen avulla, jolloin tuloksien luotettavuutta voidaan arvioida saatujen tulosten perusteella.

Työssä esitettyä menetelmää sovellettiin käytännössä kolmeen eri superhilarakarakterisointiin. Näytteiden yksittäiset paksuudet ja kompositiot selvitettiin myös sovittamalla mitattuihin röntgendiffraktiokäyriin simuloitua diffraktiokäyriä. Superhilarakarakterisointi mitattujen tulosten vastasivat simuloituja tuloksia erittäin hyvin. Mitatut ja simuloitujen paksuudet vastasivat toisiaan 0.1 nm tarkkuudella ja kompositiot 1.2 % tarkkuudella. Työn menetelmän antamia kompositioiden arvoja voidaan pitää tarkkoina, sillä jopa 1 % muutos simuloinnissa ei muuta diffraktiokäyrän muotoa olennaisesti. Mitatut ja simuloitujen kompositiot poikkesivat näytteille, joissa ei ollut periodista rakennetta. Työssä esitelty menetelmä perustuu periodisuuden oletukseen, joten täydellistä korrelaatiota ei voine odottaakaan.

Yleisesti ottaen, työssä esitetty menetelmä soveltuu erittäin hyvin superhilarakenteiden karakterisointiin. Huomautetaan, että vaikka työssä esitettyä menetelmää sovellettiin vain GaN-pohjaisiin superhiloihin, soveltuu menetelmä sellaisenaan kaikkiin kiteisiin aineisiin. Menetelmässä on kuitenkin myös rajoittavia tekijöitä. Jotta röntgenheijastusmittaukset olisivat tarpeeksi informatiivisia, eivät näytteet saa olla liian

karheita tai aaltoilevia. Useimmille materiaaleille tämä ei muodostu ongelmaksi, sillä työn mittaukset onnistuivat siitä huolimatta, että tutkitut näytteet olivat verraten karheita ja aaltoilevia. Lisäksi eri kerrosten massatiheyksien on oltava toisistaan huomattavasti poikkeavia, jotta röntgenheijastusmittaukset olisivat onnistuneita. Mittausten luotettavuus kasvaa periodisuuden myötä. Toisin sanoen, suurempi määrä periodeja ja periodien homogeenisuus tuottavat helpommin tulkittavia ja selkeitä mittaustuloksia.

Viitteet

- [1] W. Shiao et al. X-ray diffraction study on an InGaN/GaN quantum-well structure of prestrained growth. *J. Appl. Phys.*, 101(113503):1–6, 2007.
- [2] Y.H. Cho et al. High resolution x-ray analysis of pseudomorphic InGaN/GaN multiple quantum wells: Influence of Si doping concentration. *J. Appl. Phys.*, 85(5):3006–3008, 1999.
- [3] M.J. Vickers et al. Determination of the indium content and layer thicknesses in InGaN/GaN quantum wells by x-ray scattering. *J. Appl. Phys.*, 94(3):1565–1574, 2003.
- [4] M.D. McCluskey et al. Phase separation in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 72(14):1730–1732, 2004.
- [5] H.K. Cho et al. Influence of strain relaxation on structural and optical characteristics of InGaN/GaN multiple quantum wells with high indium composition. *J. Appl. Phys.*, 91(3):1166–1170, 2002.
- [6] S. Korçak et al. Structural and optical properties of an $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$ nanostructure. *Surface Science*, 601:3892–3897, 2007.
- [7] F. Schulze et al. Time-delayed indium incorporation in ultrathin ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$) multiple quantum wells grown by metalorganic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, 82(25):4558–4560, 2003.
- [8] M. Grundmann (Ed.). *Nano-Optoelectronics. Concepts, Physics and Devices*. Springer, Berlin, 2002.
- [9] J. Singh. *Semiconductor Optoelectronics. Physics and Technology*. McCraw-Hill inc., New York, 1995.
- [10] S. Strite ja H. Morkoc. GaN, AlN and InN: A review. *J. Vac. Sci. Technol.*, 10(4):1237–1266, 1992.
- [11] S. Nakamura, S. Pearton, ja F. Fasol. *The Blue Laser Diode: The Complete Story*. Springer, Berlin, toinen painos, 2000.
- [12] J. Sinkkonen. *Puolijohdeteknologian perusteet*. Teknillinen korkeakoulu, Espoo, 1996.
- [13] P. Harrison. *Quantum Wells, Wires and Dots*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000.
- [14] Y. Suematsu ja Adams A.R. *Handbook of Semiconductor Lasers and Photonic Integrated Circuits*. Chapman & Hall, London, 1994.
- [15] K.Ng Kwok. *Complete Guide to Semiconductor Devices*. McGraw-Hill inc., New York, 1995.

- [16] C. Weisbuch ja Vinter B. *Quantum Semiconductor Structures, Fundamentals and Applications*. Academic Press inc., London, 1991.
- [17] P.Y Yu ja Cardona M. *Fundamentals of Semiconductors, Physics and Material Properties*. Springer, Berlin, kolmas painos, 2001.
- [18] A.F. Wright ja Nelson J.S. Consistent structural properties for AlN, GaN and InN. *The American Physical Society*, 51(12):7866–7869, 1995.
- [19] K. Wang ja Reeber R.R. Thermal expansion and elastic properties of InN. *Appl. Phys. Lett.*, 79(11):1602–1604, 2001.
- [20] P. Bhattacharya. *Semiconductor Optoelectronic Devices*. Prentice-Hall inc., New Jersey, toinen painos, 1997.
- [21] T. Lang. *Fabrication of Heteroepitaxial Templates for GaN-based Optoelectronic Devices*. Väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto, 2006.
- [22] A.F. Wright. Elastic Properties of Zinc-blende and Wurtzite AlN, GaN and InN. *J. Appl. Phys.*, 82(6):2833–2839, 1997.
- [23] P. F. Fewster. *X-ray Scattering from Semiconductors*. Imperial College Press, London, toinen painos, 2003.
- [24] B. D. Cullity ja S. R. Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Prentice-Hall inc., New Jersey, kolmas painos, 2001.
- [25] S. Hazra et al. Density profiles and electrical properties of thermally grown oxide nanofilms on p-type 6H-SiC(0001). *Appl. Phys. Lett.*, 85(23), 2004.
- [26] L.G. Parrat. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.*, 95(2):359–369, 1954.
- [27] J. Tiilikainen. *Novel genetic fitting algorithms and statistical error analysis methods for x-ray reflectivity analysis*. Väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, sähkö- ja tietoliikennetekniikan osasto, 2008.
- [28] L. Tapfer et al. Monolayer resolution by means of x-ray interference in semiconductor heterostructures. *J. Appl. Phys.*, 67(3):1298–1301, 1990.
- [29] L. Tapfer ja K. Ploog. X-ray interference in ultrathin epitaxial layers: A versatile method for the structural analysis of single quantum wells and heterointerfaces. *Phys. Rev. B*, 40(14):9802–9810, 1989.
- [30] A. Krost et al. Evaluation of strain and In content in InGaN/GaN multiquantum wells by x-ray analysis. *Appl. Phys. Lett.*, 75(5):689–691, 1999.
- [31] Y.H. Kim et al. Structural Characterization of InGaN/GaN Multi-Quantum Well Structures Using High-Resolution XRD. *J. Korean Phys. Soc.*, 42:285–288, 2003.

- [32] M. Hao et al. Anomalous compositional pulling effect in InGaN/GaN multiple quantum wells. *Appl. Phys. Lett.*, 82(26):4702–4704, 2003.
- [33] P.F. Fewster et al. X-ray studies of group III-nitride quantum wells with high quality interfaces. *J. Vac. Sci. Technol.*, 18(4):2300–2303, 2000.
- [34] G. Bauer ja Richter W. *Optical Characterization of Epitaxial Semiconductor Layers*. Springer, Berlin, 1996.
- [35] A.L. Gray et al. High resolution x-ray transmission electron microscopic analysis of a GaInAsSb/AlGaAsSb multiple quantum well laser structure. *J. Appl. Phys.*, 85(11):7664–7670, 1999.
- [36] K. Kusakabe ja O. Kazuhiro. X-ray diffraction study of InGaN/GaN superlattice interfaces. *J. Vac. Sci. Technol.*, 21(4):1839–1843, 2003.
- [37] W. Li et al. High resolution x-ray analysis of InGaN/GaN superlattices grown on sapphire substrates with GaN layers. *J. Vac. Sci. Technol.*, 21(4):1839–1843, 2003.
- [38] P.F. Fewster. Reciprocal Space Mapping. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 22(2):69–110, 1997.
- [39] J. Birch et al. Measurement of the lattice parameters in the individual layers of single-crystal superlattices. *J. Appl. Phys.*, 78(11):6564–6568, 1995.
- [40] S. Suihkonen et al. Control of the morphology of InGaN/GaN quantum wells grown by metalorganic chemical vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, 300:324–329, 2007.
- [41] L. Vegard. Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome. *Z. Phys.*, 5(1):17–26, 1921.
- [42] C. Schumacher et al. X-ray diffraction study and Monte Carlo simulation of the relaxation behavior of epitaxially grown wire structures. *J. Appl. Phys.*, 95(10):5494–5497, 2004.
- [43] K. Stoev ja Sakurai K. Recent theoretical models in grazing incidence x-ray reflectometry. *Rigaku J.*, 14(2), 1997.

Liite A

On huomattava, että jos GaN:stä poikkeavan materiaalin konsentraatio on hyvin pieni, on hilavakioiden pituuksien erotukset myös pienet. Maksimit olisivat tällöin ainakin osittain päällekkäin, tai pahimmassa tapauksessa täysin päällekkäin, jolloin (124)-diffraktiosta ei saataisi tarvittavaa lisäinformaatiota. Mikäli maksimit olisivat vain osittain päällekkäin, olisi tietenkin mahdollista sovittaa mittausdataan kaksi Gaussista käyrää, jolloin mittauksesta voitaisiin tehdä samat johtopäätökset kuin kahdesta erillisestä maksimista koostuvasta diffraktiomittauksesta. Diffraktiossa (124)-tasosta on myös huonona puolena, että mittausgeometrian takia näytteestä siroavan säteilyn intensiteetti on tavallista matalampi. Käytännössä on siis mahdollista, että kaivon tai vallin aiheuttama diffraktiomaksimi olisi kohinatason alapuolella, jolloin mittaus olisi tulokseton. Ongelma voidaan kiertää mittaamalla pelkällä detektorilla analysaattorin sijaan (kts. kappale 5.1), jolloin signaali-kohinasuhde on korkeampi. Detektorin haittana on kuitenkin, että mittaustarkkuus on analysaattoria huonompi.

Diffraktiomittaus (124)-tasosta on myös kätevä tapa kiertää rajallisen paksuuden tuottama ongelma. Aiemmin todettiin, että rajallinen paksuus pudottaa sironneen säteilyn intensiteettiä, ja diffraktiota alle sadan nanometrin rakenteista on vaikea havaita. Mittauksen etuna on, että pienen sisääntulokulman ansiosta ($\omega \approx 20^\circ$) säteilyn kulkema nettomatka on pelkän geometrian perusteella melkein kolminkertainen paksuuteen verrattuna ($(\sin 20)^{-1} \approx 3$). Tällöin säteen superhilarakenteen kaikissa kerroksissa kulkema yhteenlaskettu matka yltää vaadittuun pituusluokkaan.

Alkuperäinen oletus oli, että epäsymmetristen diffraktiotasojen diffraktiokäyrissä ei nähdä satelliittihuippuja. Tällöin olisi GaN:n huipusta poikkeavan huipun oltava seuraus muusta materiaalista. Osoittautui kuitenkin, että alkuperäinen oletus oli väärä, eli (124)-mittauksen lisähuiput voivat periaatteessa olla satelliittihuippuja. Aiemmin kuitenkin todettiin, että kuvan 10 ylimääräiset huiput olisivat seurausta InGaN:stä. On huomautettava, että näytteelle, jossa oli InGaN-kalvo GaN:n päällä, olivat huiput siirtyneet suhteessa muiden näytteiden hupuihin, mikä vähentää tulosten uskottavuutta. Kuvassa 10 kyseisen näytteen diffraktiokäyrä on siirretty siten, että mittauksen GaN-huippu on samassa kohdassa muiden näytteiden GaN-huippujen kanssa. Yksi syy virheeseen on ainakin, että mittaukset jouduttiin matalan intensiteetin takia suorittamaan pelkällä detektorilla, jolloin tarkkuus kärsii. Virhe oli kuitenkin sen verran karkea, että kyseessä on luultavasti kohdistusvirhe.

Vaikka sironnut intensiteetti olisi riittävä ja kohdistus tarkka, ei mittaus siltikään ole välttämättä onnistunut. Havaittavaa maksimia ei synny, mikäli röntgensäteiden kaivorakenteen GaN-kerroksissa kulkema matka ei ole aallonpituuden monikerta. Toisin sanoen, superhilaran InGaN-kerrosten yhteenlaskettu paksuus on niin pieni, että diffraktio on havaittavissa vain, jos se on seuraus kaikkien InGaN-kerrosten sirottamasta säteilystä. Tällöin on hyvin mahdollista, että oletettu InGaN-huippu on väärässä paikassa, sillä GaN-kerrosten paksuudet määräävät millä kulmien arvoilla diffraktiota yleensäkin havaitaan.

Kuvaa 10 tarkastelemalla nähdään, että viiden kvanttikaivon näytteen InGa_N-huippu näyttäisi olevan lähempänä Ga_N-huippua, kuin pelkän InGa_N-kerroksen InGa_N-huippu. Näin ei kuitenkaan voi olla, sillä paksummassa InGa_N-kerroksessa oli indiumia vain noin 2 %, ja superhilassa noin 13 %. Pelkän komposition mukaan superhilanäytteen InGa_N-huipun tulisi olla pienemmällä kulman ω arvolla. Näin ei kuitenkaan ole, joten voidaan olettaa, että Ga_N-kerrosten paksuudet todellakin määräävät millä kulmilla diffraktiota havaitaan.

Mittausdatasta tehtiin myös laskelmia InGa_N:n hilavakiolle c . Laskuissa käytettiin kaavaa

$$c_{InGaN} = \lambda a \sqrt{\frac{12}{3a^2 \sin^2(\theta_{124}) - 7\lambda^2}}, \quad (A1)$$

missä a on Ga_N:in, ja samalla koko rakenteen hilavakio ja θ_{124} (124)-tason diffraktion maksimia vastaavan kulman puolikas. Kaavassa (A1) käytettiin hyväksi oletusta, että rakenne on jännittynyt. Mittauksista laskettujen hilavakioiden arvoja ei tulla esittämään. Tyydytään toteamaan, että ne poikkesivat oikeista hilavakioista huomattavasti, joten mittauksia ei voida pitää luotettavina.

Liite B

Alla oleva Matlab-ohjelma laskee periodisen rakenteen teoreettisen heijastuskertoimen. Ohjelmaa käytettiin röntgenheijastusmittausten simulointiin.

```
function XRR(file)

%Käyttö: XRR('Sample.x00') lukee mittausdatan tiedostosta Sample.x00.
%Ohjelma laskee muutettavien paramatrien avulla heijastuskertoimen
%mittausdatassa esiintyville kulmille. Mittaus ja sovitus piirretään
%lopuksi samaan kuvaan.

close all;

%Alkuarvot ja mittausinfo
info=textread(file,'%s');

k=1;
criteria=1;
while criteria==1 && k <length(info)
    if strcmp(info{k},'FileName,')
        Name=info{k+1};
    end
    if strcmp(info{k},'ScanAxis,')
        Ax=info{k+1};
        if strcmp(Ax,'Omega/2Theta')
            AxisName='\omega-2\theta';
        end
        if strcmp(Ax,'2Theta/Omega')
            AxisName='2\theta-\omega';
        end
        if strcmp(Ax,'2Theta')
            AxisName='2\theta';
        end
        if strcmp(Ax,'/Omega')
            AxisName='\omega';
        end
    end
    if strcmp(info{k},'FirstAngle,')
        FirstAngle=str2double(info{k+1});
    end
    if strcmp(info{k},'ScanRange,')
        Range=str2double(info{k+1});
    end
    if strcmp(info{k},'StepWidth,')
```

```

        Step=str2double(info{k+1});
    end
    if strcmp(info{k},'ScanData')
        criteria=0;
    end
    k=k+1;
end

%Mittausdata
Data=textread(file,'%f','headerlines',21);
ScanAxis=(FirstAngle:Step:FirstAngle+Range);

%Laskee heijastuskertoimen ja mittausdatan huippuarvon
R0=Reflection(ScanAxis);
pks=findpeaks(Data(round(0.1/Step):end));
%ys=smooth(R0);

%Piirtää sovituksen ja mittauksen skaalattuna maksimilla
%Vaihtoehtona voidaan käyttää tasoitettua käyrää ys.
figure(1);
semilogy(ScanAxis,Data/max(pks));
hold all;
%semilogy(ScanAxis,ys,'r');
semilogy(ScanAxis,R0,'r');
grid on;

%Lisää mittaustiedot
xlabel([AxisName,' [\circ]']);
ylabel('Logaritminen intensiteetti [fotonia/s]');
title(['Näytteen ',Name, ' röntgenheijastus']);
legend('Mittaus', 'Sovitus');

%Datakirjasto palauttaa alkuaineiden järjestysluvut, atomimassat, ja
%sirontakertoimet
function prop=GetProp(mat,ind)
%[Z A f1 f2]
Alprop = [13 26.982 0.21 0.2416];
Gaprop = [31 69.723 -1.29 0.8020];
Inprop = [49 114.818 0.14 4.957];
Nprop = [7 14.007 0.033 1.8359e-2];
Oprop = [8 15.999 0.052 3.3705e-2];

if strcmp('Al',mat)
    prop=Alprop(ind);

```

```

end
if strcmp('Ga',mat)
    prop=Gaprop(ind);
end
if strcmp('In',mat)
    prop=Inprop(ind);
end
if strcmp('N',mat)
    prop=Nprop(ind);
end
if strcmp('O',mat)
    prop=Oprop(ind);
end

%Palauttaa materiaalien massatiheydet
function dens=GetMassDensity(mat)
dens=0;

if strcmp('AlN',mat)
    dens=2.699;
end
if strcmp('GaN',mat)
    dens=6.10;
end
if strcmp('InN',mat)
    dens=6.88;
end
if strcmp('Al2O3',mat)
    dens=3.97;
end

%Palauttaa heijastuskertoimen laskussa tarvittavat delta ja beta.
%Syötteenä materiaali ja kompositio
function [deltaj,betaj]=DeltaBeta(mat,comp)
%Vakiot
Na= 6.02214199e23;
lambda=1.540560e-10;
re= 2.817940285e-15;
K=(Na*re*lambda^2)/(2*pi);

if strcmp('AlGaN',mat)
    rho=comp*GetMassDensity('AlN')+(1-comp)*GetMassDensity('GaN');
    A=(comp*GetProp('Al',2)+(1-comp)*GetProp('Ga',2)+GetProp('N',2))/2;
    Z=(comp*GetProp('Al',1)+(1-comp)*GetProp('Ga',1)+GetProp('N',1))/2;
    f1=(comp*(GetProp('Al',3)+GetProp('Al',1))+(1-comp)*(GetProp('Ga',3)

```

```

        +GetProp('Ga',1))+(GetProp('N',3)+GetProp('N',1)))/2;
    f2=(comp*GetProp('Al',4)+(1-comp)*GetProp('Ga',4)+GetProp('N',4))/2;
end

if strcmp('InGaN',mat)
    rho=comp*GetMassDensity('InN')+(1-comp)*GetMassDensity('GaN');
    A=(comp*GetProp('In',2)+(1-comp)*GetProp('Ga',2)+GetProp('N',2))/2;
    Z=(comp*GetProp('In',1)+(1-comp)*GetProp('Ga',1)+GetProp('N',1))/2;
    f1=(comp*(GetProp('In',3)+GetProp('In',1))+(1-comp)*(GetProp('Ga',3)
        +GetProp('Ga',1))+(GetProp('N',3)+GetProp('N',1)))/2;
    f2=(comp*GetProp('In',4)+(1-comp)*GetProp('Ga',4)+GetProp('N',4))/2;
end

if strcmp('GaN',mat)
    rho=GetMassDensity('GaN');
    A=(GetProp('Ga',2)+GetProp('N',2))/2;
    Z=(GetProp('Ga',1)+GetProp('N',1))/2;
    f1=((GetProp('Ga',3)+GetProp('Ga',1))+(GetProp('N',3)
        +GetProp('N',1)))/2;
    f2=(GetProp('Ga',4)+GetProp('N',4))/2;
end

if strcmp('Al2O3',mat)
    rho=GetMassDensity('Al2O3');
    A=(2*GetProp('Al',2)+3*GetProp('O',2))/2;
    Z=(2*GetProp('Al',1)+3*GetProp('O',1))/2;
    f1=((2*(GetProp('Al',3)+GetProp('Al',1))+3*(GetProp('O',3)
        +GetProp('O',1))))/2;
    f2=(2*GetProp('Al',4)+3*GetProp('O',4))/2;
end

deltaj=K*(rho/0.01^3)*(f1/A);
betaj=K*(rho/0.01^3)*(f2/A);

%Laskee heijastuskertoimen kulmille angles
function rcoeff=Reflection(angles)
radians=(pi/180)*angles;

%Rakenteen malli

%Substraatti
SubMat='Al2O3';

%Pohjakerros
BotMat='GaN';

```

```

BotT=2000;
BotSigma=0;
BotComp=0;

%Kaivo
WellMat='InGaN';
WellT=4;
WellSigma=0;
WellComp=.53;

%Valli
BarMat='GaN';
BarT=55;
BarSigma=0;
BarComp=.17;

%Kaivojen lukumäärä
NoOfWells=1;

%Ensimmäinen rajapinta GaN-Al2O3
[delta,beta]=DeltaBeta(SubMat);
kprev=(2*pi/0.154056)*sqrt(radians.^2-2*delta-2*i*beta);
[delta,beta]=DeltaBeta(BotMat,BotComp);
kcur=(2*pi/0.154056)*sqrt(radians.^2-2*delta-2*i*beta);
Fcur=(kcur-kprev)./(kcur+kprev).*exp(-2*kprev.*kcur*BotSigma^2);
rcur=Fcur;
tcur=BotT;

%Rekursio
for j=NoOfWells*2:-1:0

    %Päivitetään muuttujat
    kprev=kcur;
    rprev=rcur;
    tprev=tcur;

    %Tarkistetaan, onko valli vai kaivo
    if mod(j,2)~=0

        mat=WellMat;
        tcur=WellT;
        sigma=WellSigma;
        comp=WellComp;
    end
end

```



```

if mod(j,2)==0

    mat=BarMat;
    tcur=BarT;
    sigma=BarSigma;
    comp=BarComp;
end

%Laskee seuraavan heijastuksen
[delta,beta]=DeltaBeta(mat,comp);
kcur=(2*pi/0.154056)*sqrt(radians.^2-2*delta-2*i*beta);
Fcur=(kcur-kprev)./(kcur+kprev).*exp(-2*kprev.*kcur*sigma^2);
rcur=(Fcur+rprev.*exp(-i*2*kprev*tprev))./(
    (1+Fcur.*rprev.*exp(-i*2*kprev*tprev)));

end
%Laskee ilma-näyte-rajapinnan
kprev=kcur;
rprev=rcur;
tprev=tcur;
kcur=(2*pi/0.15456)*radians;
Fcur=(kcur-kprev)./(kcur+kprev).*exp(-2*kprev.*kcur*BarSigma^2);
rcur=(Fcur+rprev.*exp(-i*2*kprev*tprev))./(
    (1+Fcur.*rprev.*exp(-i*2*kprev*tprev)));

rcoeff=rcur.*conj(rcur);

```

Liite C

Alla olevaa Matlab-ohjelmaa käytettiin työssä esitettyjen käänteishilakarttojen ja kulma-avaruuskarttojen piirtämiseen. Ohjelma piirtää mittausdatan perusteella kaksi- ja kolmedimensioiset kulma-avaruuskartat ja käänteishilakartat. Käänteishilan geometrinen muunnos suoritettiin kaavojen

$$H_{\parallel} = \frac{1}{\lambda}(\cos(\omega) - \cos(2\theta - \omega)) \quad (\text{C1})$$

$$H_{\perp} = \frac{1}{\lambda}(\sin(\omega) + \sin(2\theta - \omega)) \quad (\text{C2})$$

avulla. Kaavoissa (C1) ja (C2) ω ja 2θ ovat mitatut kulmat ja λ röntgensäteiden aallonpituus.

```
function RSM(file,opt)
%Käyttö: rsm2('FileName',opt) piirtää kaksi- ja kolmedimensioiset kuvaajat
%käänteishilamittauksesta absoluuttisille kulmanarvoille, sekä
%käänteishilalle. Filename on Y00-tiedoston nimi. Esim rsm2('näyte.Y00')
%opt=0 piirtää mittausdatan sellaisenaan, opt=1 karsii kohinaa pois.

smooth=opt;
close all;

%Alkuarvot mittausinfo
info=textread(file,'%s');

i=1;
criteria=1;
while criteria==1
    if strcmp(info{i},'FileName,')
        name=info{i+1};
    end

    if strcmp(info{i},'Reflection,')
        Refl=strcat(info{i+1},info{i+2},info{i+3});
    end
    if strcmp(info{i},'Wavelength,')
        lambda=str2double(info{i+1});
    end
    if strcmp(info{i},'Omega,')
        OmegaMid=str2double(info{i+1});
    end
    if strcmp(info{i},'TwoTheta,')==1
```

```

        TwoTMid=str2double(info{i+1});
    end
    if strcmp(info{i},'StepWidth,')
        ThetaStep=str2double(info{i+1});
    end
    if strcmp(info{i},'NrOfData,')
        No=str2double(info{i+1});
    end
    if strcmp(info{i},'AreaStep,')
        OmegaStep=str2double(info{i+1});
    end
    if strcmp(info{i},'NrOfScans,')
        Scans=str2double(info{i+1});
        criteria=0;
    end
    end
    i=i+1;
    if strcmp(info{i},'ScanData,')
        criteria=0;
    end
end

%Data, TwoThetaOmega ja Omega-vektorit
Data=textread(file,'%f','headerlines',21);
TwoTheta=(TwoTMid-floor(No/2)*ThetaStep:ThetaStep:
TwoTMid+floor(No/2)*ThetaStep);
Omega = (OmegaMid-floor(Scans/2)*OmegaStep:OmegaStep:
OmegaMid+floor(Scans/2)*OmegaStep);

if smooth==0
    I=Data;
end

if smooth==1
    %Karsii kohinaa pois. Ensin poistetaan mediaanin alittavat
    %intensiteetin arvot, jonka jälkeen poistetaan kaikki pisteet,
    %jotka eivät kuulu kynnysarvon THold ylittäviin neljän
    %pisteen joukkoihin.
    I=zeros(1,length(Data));
    I(1)=Data(1);
    I(2)=Data(2);
    NoiseFloor=median(Data);

```

```

THold=0;

for i=3:length(Data)
    if Data(i)>NoiseFloor
        if i+No<=length(Data)
            if Data(i)>THold && Data(i-1)>THold && Data(i-2)>THold
                && Data(i+No)>THold && Data(i-1+No)>THold
                && Data(i-2+No)>THold
                I(i)=Data(i);
                I(i-1)=Data(i-1);
                I(i+Scans)=Data(i+Scans);
                I(i-1+Scans)=Data(i-1+Scans);

                end
            end
        if i+No>length(Data)
            if Data(i)>THold && Data(i-1)>THold && Data(i-2)>THold
                I(i)=Data(i);
                I(i-1)=Data(i-1);
            end
        end
    end
end

end

%Tehdään matriisi datasta
IntM=zeros(Scans,No);
IntMOrig=zeros(Scans,No);
for i=1:Scans
    for j=1:No
        IntM(i,j)=I(j+(i-1)*No);
        IntMOrig(i,j)=Data(j+(i-1)*No);
    end
end

%Muutetaan desibeleiksi
DataF=10*log10(IntM/max(max(IntM)));

%ASM
[TwoThetaM, OmegaM]=meshgrid(TwoTheta, Omega);

%3D
figure(1);

```

```

surfl(TwoThetaM, OmegaM, DataF);
colormap(hot);
shading interp;
axis tight;
xlabel('2\theta [\circ]'); ylabel('\omega [\circ]');
zlabel('Suhteellinen intensiteetti [dB]');
title(['Kulma-avaruuskartta ', Refl, '-heijastuksesta']);

```

```

%2D
figure(2);
contour(TwoThetaM, OmegaM, DataF);
colormap(jet);
set(gca, 'clim', [-45 0]);
colorbar;
xlabel('2\theta [\circ]'); ylabel('\omega [\circ]');
zlabel('Suhteellinen intensiteetti [dB]');
title(['Kulma-avaruuskartta ', Refl, '-heijastuksesta']);
axis tight;
grid on;

```

```

%RSM
deltaTheta=(TwoThetaM-TwoTMid)/2;
Qx=(cosd(OmegaM+deltaTheta)-cosd(TwoThetaM-OmegaM-deltaTheta))/lambda;
Qz=(sind(OmegaM+deltaTheta)+sind(TwoThetaM-OmegaM-deltaTheta))/lambda;

```

```

%3D
figure(3);
surfl(Qx, Qz, DataF);
shading interp;
colormap(hot);
xlabel('H_{||} [\text{\AA}^{-1}]'); ylabel('H_{\perp} [\text{\AA}^{-1}]');
zlabel('Suhteellinen intensiteetti [dB]');
title(['Käänteishilakartta ', Refl, '-heijastuksesta']);
axis tight

```

```

%2D
figure(4); hold on;
contour(Qx, Qz, DataF);
colormap(jet);
set(gca, 'clim', [-45 0]);
colorbar;
xlabel('H_{||} [\text{\AA}^{-1}]'); ylabel('H_{\perp} [\text{\AA}^{-1}]');
zlabel('Suhteellinen intensiteetti');

```

```
title(['Käänteishilakartta ',Refl,'-heijastuksesta']);  
axis tight;  
grid on;
```